

# Elementuntersuchung am Gamma- Spektrometer im unteren Emissions - Energiebereich

Vom Fachbereich Maschinenwesen  
der Universität Duisburg-Essen  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des Akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Michael Krisp**

aus Witten

**Essen, 19. April 2007**

---

Tag der Einreichung:	06.12.2006
Tag der mündlichen Prüfung:	19.04.2007
Referent:	Prof. Dr. rer. nat. P. Winske
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. W. Bitterlich



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Zerstörungsfreie Analysetechniken</b>	<b>11</b>
3.1	Auger- Elektronenspektroskopie AES . . . . .	12
3.2	Winkeldispersive Röntgenfluoreszenz Analyse WDRFA . . . . .	13
3.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz Analyse EDRFA . . . . .	16
3.4	Gammaspektroskopie . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Verwendete Geräte / Systeme</b>	<b>21</b>
4.1	Detektortypen . . . . .	21
4.1.1	Szintillationsdetektoren NaI . . . . .	22
4.1.2	Halbleiterdetektoren . . . . .	23
4.2	SLP - Siliciumdetektor der Firma Ortec-Ametek . . . . .	29
4.2.1	Vorverstärker und Hauptverstärker . . . . .	30
4.2.2	Vielkanalanalysator MCA ( <u>M</u> ulti <u>C</u> hannel <u>A</u> nal <u>y</u> zer) . . . . .	31
4.2.3	Analog-Digital-Wandler ADC ( <u>A</u> nalog <u>D</u> igital <u>C</u> on <u>v</u> erter) . . . . .	33
4.3	Analysesoftware . . . . .	34
4.3.1	Gamma-Vision . . . . .	34
4.3.2	WinAxil . . . . .	41
4.4	Hoch-Vakuumsystem HVS . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Maßnahmen zur Reduktion spektraler Störeinflüsse</b>	<b>60</b>
5.1	Polarisation . . . . .	60
5.2	Geometrische Untergrundunterdrückung . . . . .	61
5.3	Sekundärtargets . . . . .	62
5.4	Ringquellenanordnung . . . . .	63

<b>6</b>	<b>Beschreibung der auftretenden physikalischen Effekte</b>	<b>68</b>
6.1	Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit Materie . . . . .	68
6.1.1	Paarbildung . . . . .	73
6.1.2	Comptoneffekt . . . . .	74
6.1.3	Klassische Streuung . . . . .	75
6.1.4	Photoeffekt . . . . .	75
6.1.5	Augereffekt . . . . .	76
6.2	Elementanalytik der Röntgenfluoreszenz - Spektren . . . . .	78
6.2.1	Shelf - Güte . . . . .	79
6.2.2	Pile-up oder Summenpeaks . . . . .	80
6.2.3	Escape Peaks / Double Escape Peaks . . . . .	83
6.3	Matrix - Effekte . . . . .	83
6.4	Einführung von Standards . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Probenherstellung / Probenvorbereitung</b>	<b>91</b>
7.1	Feste Proben . . . . .	92
7.1.1	Presslinge . . . . .	93
7.1.2	Pulverproben . . . . .	94
7.1.3	Schmelzaufschlüsse . . . . .	94
7.1.4	Zusatzstoffe . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>97</b>
8.1	Auswahl der Analysenstoffe / Eignung der Messanordnung . . . . .	97
8.1.1	Auswahl der Analyseelemente / Probenzusammensetzungen . . .	97
8.1.2	Optimierung der primären Anregungsstrahlung . . . . .	99
8.1.3	Auswahl und Art der Probenherstellung . . . . .	104
8.2	Beschreibung des Versuchsaufbaues / Materialien, Radionuklidstrahler . .	105
8.3	Beschreibung des Analysebereiches . . . . .	112
<b>9</b>	<b>Durchgeführte Messungen</b>	<b>120</b>
9.1	Eignungsprüfung möglicher Messkammermaterialien . . . . .	120
9.2	Bestimmung der optimalen Messgeometrie . . . . .	125
9.3	Überprüfung des Korngrößeneinflusses bei der Probenherstellung in Ver- bindung mit dem Matrixeffekt . . . . .	126
9.4	Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Ener- giebereich . . . . .	137

9.5 Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Ordnungszahlen . . . . .	151
<b>10 Auswertung der Messergebnisse</b>	<b>165</b>
10.1 Bestimmung der verschiedenen Regressionen . . . . .	165
10.2 Fehlerrechnung . . . . .	174
10.2.1 Fehler der Nullrate . . . . .	174
10.2.2 Fehler der Impulsrate und der normierten Netto-Peakfläche . . . .	176
10.2.3 Streuung der Regressionsgeraden (Reststandardabweichung) . . .	177
10.2.4 Die obere Nachweisgrenze . . . . .	179
10.2.5 Die untere Nachweisgrenze . . . . .	183
10.2.6 Fehler der Wägung . . . . .	184
10.2.7 Fehler der Schichtdicken/Flächendichten . . . . .	185
<b>11 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>188</b>
<b>12 Ausblick</b>	<b>192</b>
<b>13 Literatur</b>	<b>194</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>203</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>14 Anhang</b>	<b>206</b>

# 1 Einleitung

In der Industrie werden seit Jahren die unterschiedlichsten Analyseverfahren zur zerstörungsfreien Werkstoff- und Elementanalyse verwendet. Hierbei richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Analyse von Legierungselementen, der Umwelt im Allgemeinen und insbesondere auf Bodenproben sowie Ab- und Oberflächenwässer. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob es sich hierbei um die Identifizierung von Elementen oder radioaktiven Nukliden handelt, welche mit einem modernen Spektroskopie-Analyseverfahren durchgeführt werden.

Die hierfür eingesetzten Analysegeräte und - Methoden basieren auf dem gleichen technischen Prinzip. Mit Hilfe einer Analyseeinheit wird eine elektromagnetische Strahlung registriert und analysiert, um sie später auswerten zu können. Im Allgemeinen wird hierfür eine anregende elektromagnetische Strahlung benutzt, die die zu untersuchenden Proben, bestehend aus stabilen Isotopen, zur Aussendung einer charakteristischen Eigenstrahlung, der so genannten Fluoreszenzstrahlung anregt. Es sei denn, das Analysgut besteht aus radioaktiven Stoffen, so entfällt die Anregung.

Die gängigen Messsysteme ermöglichen eine simultane Analyse der Elemente von Natrium (Na) bis Uran (U), einzelne Ausnahmesysteme erreichen eine Bandbreite von Beryllium (Be) bis Californium (Cf). Voraussetzung hierfür ist allerdings eine Labor-Analyse, mit einer mehr oder minder aufwendigen Probenvorbereitung.

Die Analyse von Proben kann prinzipiell in zwei Verfahrensarten unterteilt werden, in ein Online-Messverfahren, welches vor Ort in kurzer Zeit eine Analyse möglich macht, oder in ein Labormessverfahren, welches eine Analyse nach einer Aufarbeitung des Analysgutes ermöglicht. Für beide Methoden gibt es hinsichtlich ihrer Analyse-Genauigkeit und elementaren Analysenbreite Grenzen, die ihren Einsatz einschränken.

Ein aktuelles Beispiel für die Analyse, vor dem Hintergrund der CO<sub>2</sub> - Problematik, bzw. des Treibhauseffektes ist die Steuerung der Kohlequalität in Steinkohlenkraftwerken hinsichtlich des Heizwertes  $H_U$ . Dies ist von entscheidender Bedeutung für den Kraftwerksbetrieb, da die Qualität durch die Variation von physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften (schon innerhalb eines Flözes) beeinflusst wird. Denn hierdurch kann ein optimaler Einsatz des Brennstoffes gewährleistet werden, welches zu einer

---

zeitlichen Konstanz der Einsatzmenge und damit wegen der Vergleichmäßigung zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades des Dampferzeugers und zu einer Verringerung des Schadstoffausstoßes führt.

Darüber hinaus kann ein gleichmäßiges „Fahren“ des Kessels zu weniger Ausfallzeiten beim Dampferzeuger führen. Dies kann erreicht werden, durch das Mischen verschiedener Kohlesorten bei der Bereitstellung vom Lager im Schlitz-Bunker. Diese Vorgehensweise kompensiert allerdings nur die statistischen Qualitätsschwankungen.

Praktisch werden die Feuerungsanlagen eines Kessels für eine sehr geringe Bandbreite der Brennstoffeigenschaften ausgelegt. Durch den Homogenisierungseffekt bei der Mischung der Kohle-Chargen wird aber kein exaktes Qualitätsmaß erreicht, da hierbei örtliche und zeitliche Schwankungen unberücksichtigt bleiben.

Die gleichmäßige Qualität der Kohle kann also nur durch das richtige Mischungsverhältnis auf Grundlage einer schnellen und genauen Analyse gewährleistet werden. Hierfür werden zyklisch Stichproben entnommen, um die chemische Zusammensetzung der Chargen im Labor zu analysieren. Die Analysen umfassen üblicherweise die Bestimmung des Heizwertes, des Schwefelgehaltes, der flüchtigen Bestandteile und der Asche, sowie des Wassergehaltes, wobei dies sehr zeitintensiv ist und eine mehrstündige Verzögerung verursacht.

Stand der Technik ist ein Online-Messverfahren zur Aschegehaltbestimmung von Stein- und Braunkohlen wobei ein reziprokes Verhalten von Asche und Heizwert im Betriebspunkt unterstellt wird. Somit ist es möglich die Veränderung der Asche als indirektes, angenähertes Maß für eine Störgrößenaufschaltung bei der Kesselregelung zu nutzen. Bei diesem Messverfahren wird des so genannten „Transmissionsverfahren“ (auch Durchstrahlungsverfahren) angewandt, wobei Gammastrahlenquellen (Cs 137, Co 60, Am 241) hoher Aktivität das Target durchstrahlen.

Auf diese Art wird eine Online-Bestimmung von Asche- und Ballastgehalt der Kohle realisiert, wobei der Aschegehalt mit einer Am 241 - Quelle (59,54 keV) und die durchstrahlte Masse mit einer Cs 137 - Quelle (661,66 keV) bestimmt wird. Die radiometrische Messung wird möglich, da sich die Ordnungszahlen der kohle- und aschebildenden Elemente stark voneinander unterscheiden. Die Absorption ist daher ein direktes Maß für den Aschegehalt. Durch die Kombination beider Messungen erhält man einen Messwert, der proportional zum Aschegehalt und unabhängig von der Schüttdichte und -höhe des Probenstromes ist. Der Einfluss der Flächendichte auf die Messergebnisse kann somit eliminiert werden, aber dennoch stellt eine zufällige Variation der Elementanteile höherer Ordnungszahlen (besonders Eisen (Fe)) durch eine massive Verfälschung der Messergebnisse ein großes Problem dar.

---

Die Ursache hierfür ist eine starke Ordnungszahlen-Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten (Matrix-Effekt).

Wenn der Anwendungsbereich von Online-Verfahren ausgebaut und die Genauigkeit erhöht werden soll, so müssen die positiven Eigenschaften der Laborverfahren mit denen der Online-Verfahren verknüpft werden, wobei der Vorteil dann in der Robustheit eines Online-Verfahrens gepaart mit der Analysegenauigkeit eines Laborverfahrens liegt.

Zugleich stellt sich dann die Frage, ob nicht unmittelbar der Gehalt an Kohlenstoff durch radiometrische Messverfahren bestimmt werden kann.

## 2 Zielsetzung der Arbeit

Unter Berücksichtigung der in der Einleitung gemachten Ausführungen ergeben sich im Allgemeinen für radiometrische Messverfahren zwei Energie-Einsatzbereiche ( $E_1 > 10$  keV und  $E_2 < 10$  keV) bezogen auf die K-Serie der Atome, mit unterschiedlicher Bedeutung für ihre Anwendung.

Der „**Erste Energiebereich**“ erstreckt sich von ca. 10,5437 keV für Arsen (As,  $Z = 33$ ) bis zu 133,3830 keV für Californium (Cf,  $Z = 98$ ). Hier liegt das Hauptanwendungsgebiet der Röntgenfluoreszenz mit optimalen Nachweisgrenzen im Bereich von wenigen Mikrogramm pro Gramm, mit einer hohen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Typische Einsatzgebiete sind die Analysen von petrochemischen Produkten, pharmazeutischen Produkten, Textilien und Nahrungsmitteln. Aber auch anorganische Produkte, wie Gesteine, Metalle, Schlacken und Mineralien gehören zum Analysespektrum.

Der „**Zweite Energiebereich**“ erstreckt sich von 0,1085 keV für Beryllium (Be,  $Z = 4$ ) bis ca. 10,0000 keV für Germanium (9,8864 keV - Ge,  $Z = 32$ ). Dieser Bereich findet wenig Beachtung, weil er für die industrielle Nutzung so gut wie keine Bedeutung hat. Selbst für den Strahlenschutz sind in erster Linie Radionuklide relevant, die durch den Betrieb von Kernkraftwerken freigesetzt werden könnten, oder durch atomare Versuche in der Vergangenheit freigesetzt worden sind. Hierzu zählen die Radionuklide Sr 90 (Strontium, reiner Betastrahler), Zr 95 (Zirkon, 724,20 keV - 44,17 %/ 756,73 keV - 54,46 %), Ru 106 (Ruthenium, 511,86 keV - 20,40 %/ 621,93 keV - 9,93 %), I 131 (Jod, 364,49 keV - 81,70 %/ 636,99 keV - 7,17 %), Cs 137 (Caesium, 661,66 keV - 85,00 %), Ce 144 (Zer, 133,51 keV - 11,09 %), um nur einige Strahler zu nennen; sämtliche Energien liegen somit im „Ersten Energiebereich“.

In den oben genannten Beispielen ist die Gammaenergie der Hauptlinien in [keV] und deren statistische Wahrscheinlichkeit in [%] aufgeführt.

Zu kleinen Fluoreszenz-Energien wird er durch die „Energiedispersive Röntgenfluoreszenz Analyse“ (EDRFA) ab einer Energie von 1,0410 keV für Natrium (Na,  $Z = 11$ ) und durch die „Winkeldispersive Röntgenfluoreszenz Analyse“ (WDRFA) ab einer Energie von 0,1085 keV auf niederenergetischer Seite abgedeckt.

---

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf dem unteren, „Zweiten Energiebereich“. Hier soll mit Hilfe der „Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse“ mit Radionuklid-Anregung (RN-EDRFA) eine Analyse von Elementen unterhalb von 1,0410 keV (Natrium,  $Z = 11$ ) möglich werden, die bisher mit einem energiedispersiven Messsystem nicht nachgewiesen werden konnten. Wenn dieses in der Zukunft gelingt, können die Vorteile der EDRFA in ein hochauflösendes Online-Messverfahren übertragen werden, welches in Bereiche der WDRFA (Laboranalyse) vordringt.

Mit Hilfe des beschriebenen Systems könnte man dem fernen Ziel der direkten Bestimmung des Kohlenstoffanteils von Steinkohlenfraktionen auf einem Förderband einen großen Schritt näher kommen. Hierzu muss dann lediglich die Auswertung der Messergebnisse mit Hilfe des Prozessrechners der Anlage in Echtzeit erfolgen und die Daten für die Berechnung des Heizwertes  $H_U$  verarbeitet werden. Dies wäre jedoch bei den heutigen Rechenkapazitäten bereits jetzt schon möglich.

Letztendlich liegt die Zielsetzung der Arbeit in der Aufgabe, ein Analyseverfahren zu erproben, welches mittels der EDRFA in der Lage ist in Bereiche niedriger Ordnungszahlen vorzudringen, um hier chemische Elemente bis zu einem Energiebereich von 0,2770 keV (Kohlenstoff,  $Z = 6$ ) zu analysieren. Um dieses Ziel zu erreichen soll eine technische Variation des Messsystems unter Abschätzung seiner physikalischen Grenzen vorgenommen werden.



### 3 Zerstörungsfreie Analysetechniken

In der physikalischen Analytik unterscheidet man drei grundlegende Analyseverfahren, die Atomspektroskopie, die Molekülspektroskopie und das klassische Beugungsverfahren.

Hierbei untergliedert sich die Atomspektroskopie in die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die Atomemissionsspektrometrie im UV/vis Bereich (AeS) und in die Atomabsorptionsspektrophotometrie (AaS). Die Molekülspektrometrie kann man in die Infrarot- und die Ramanspektroskopie unterteilen, wobei es sich bei beiden Verfahren um Rotationsverfahren handelt. Letztendlich unterscheidet man bei den Beugungsverfahren die klassische Röntgenbeugung, sowie die Elektronen und die Neutronenbeugung.

Die nachfolgende Tabelle 3.1 soll einen Überblick geben, welche Festkörperanalyseverfahren in der Technik ihren Einsatz finden.

Aus der Vielfalt der in der Tabelle 3.1 aufgeführten Möglichkeiten wurden nur die RFA und die AES näher betrachtet, da beide Messverfahren zur Analyse von Elementen niedriger Ordnungszahlen geeignet sind. Bedingt durch die zu Grunde liegenden physikalischen Effekte kommt es zu einer Überschneidung der Effekte; beide stehen sogar in direkter Konkurrenz zueinander. Näheres dazu in Kapitel 6.1.5 auf Seite 76. Eine nähere Betrachtung beider Effekte ist deshalb für die Lösung des Analysenproblems in einer staubbelasteten Analysenatmosphäre von besonderer Bedeutung.

Diesbezüglich wird Gegenstand dieser Arbeit die Atomspektroskopie sein, insbesondere die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Ein wesentlicher Vorteil bei der Analyse mittels RFA liegt darin begründet, dass nur innere Elektronenschalen (s. Bohr'sches Atommodell) an der Entstehung der Fluoreszenzstrahlung beteiligt sind, so wird die RFA nicht von Bindungsverhältnissen zu anderen Atomen beeinflusst, da hierfür nur Elektronen, die sich weiter auf den außen liegenden Elektronenschalen befinden, an den Molekülbindungen beteiligt sind.

Anregung	Nachweis		
	Röntgenstrahlen	Elektronen	Ionen
elektromag. Strahlung	E Röntgenfluoreszenz-analyse B Röntgendiffraktometrie B Röntgentopografie	E Photoelektronenspektroskopie	
Elektronen	E Elektronenstrahl-Mikroanalyse E Hochauflösende Röntgenspektroskopie	E Auger-Elektronen-Spektroskopie S Energieverlust-Elektronen-Spektroskopie B Beugung schneller / langsamer Elektronen	D Elektronenstrahl-stimulierte Ionendesorption
Ionen	E Ioneninduzierte Röntgenemission	E Ionenneutralisations-Spektroskopie	B Ionenreflexions-Spektroskopie E Sekundärionen-Massenspektroskopie

Legende: Hinweise auf die Wechselwirkungsprozesse B = Beugung, D = Desorption, E = Emission, S = unelastische Streuung

Tabelle 3.1: Übersicht über Festkörperanalyseverfahren / Auszug [5]

## 3.1 Auger- Elektronenspektroskopie AES

Das Grundprinzip der Auger- Elektronenspektroskopie (AES) ist vergleichbar mit der Rasterelektronenmikroskopie und kann zur optischen Analyse von Stoffen benutzt werden. Die AES ist dementsprechend eine analytische Methode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen unter einem Ultrahochvakuum von  $< 10^{-6}$  mbar; dies ist notwendig um eine hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen.

Die analytischen Grundlagen beruhen auf einer Anregung der Targetelemente mit Hilfe von Elektronenstrahlen, aber auch Röntgenstrahlen sind in der Lage die so genannten Auger- Elektronen aus den Atomschalen auszulösen; dieses Phänomen wird Auger-Effekt (siehe Kapitel 6.1.5 auf Seite 76) genannt und steht in Konkurrenz zur Fluoreszenzstrahlung.

Die Einsatzmöglichkeiten der AES erstrecken sich über einen Energiebereich von ca. 0,020 bis zu 2,000 keV, dies entspricht einem Elementbereich zwischen Bor ( $Z = 5$ ) und

Phosphor ( $Z = 15$ ), einzig die Elemente Wasserstoff und Helium sind mit Hilfe dieses chemischen Analyseverfahrens definitiv nicht detektierbar. Durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit des Verfahrens wird teilweise eine chemische Vorbehandlung der Proben notwendig, die ähnlich wie bei metallurgischen Korngrößenuntersuchungen mit einer Ätzung der Oberfläche beginnt. Hierdurch erzielt man eine von der Korngröße der Probe unabhängige Oberfläche, die die Darstellung bzw. Messung von räumlichen Elementverteilungen möglich macht. Die AES ist deshalb als ein Oberflächenanalyseverfahren zu charakterisieren, welches seinen Informationsgehalt aus den ersten zehn Atomschichten (ca.  $10^{-3} \mu\text{m}$ ) einer Probe gewinnt, darunter liegende Bereiche werden, bedingt durch die geringe Energie, nicht analysiert. Hierbei wird eine Nachweisempfindlichkeit von 0,1 Atom-% verbunden mit einer horizontalen Auflösung von 0,1 - 100  $\mu\text{m}$  erzielt. Nachfolgend ist zu bemerken, dass die erreichbare Nachweisempfindlichkeit für Rasterabbildungen im Vergleich, relativ gering ist.

Als Einsatzbeispiel kommt bei dieser Anwendung der AES die Raster-Abbildung einer Platine in Frage, bei der die Leiterbahnen und die Kontakte mit Hilfe der Elementanalyse unterschieden werden können. Somit sind unterschiedliche Abbildungen möglich, die sich nur durch ihre Elementzusammensetzung unterscheiden. Helle Bereiche auf dem so erzeugten Abbild, sind Bereiche hoher Elementkonzentrationen und dunkle Bereiche weisen dementsprechend auf eine geringe, bzw. Null-Konzentration hin. Diese zweidimensionale Analyse lässt sich ohne weiteres durch eine Tiefen-Ätzung zu einer dreidimensionalen Analyse erweitern.

## **3.2 Winkeldispersive Röntgenfluoreszenz Analyse WDRFA**

Winkeldispersive- und energiedispersive Röntgenfluoreszenz beruhen auf demselben Prinzip der Anregung von Atomen mit Röntgenstrahlen oder ähnlicher elektromagnetischer Strahlung. Speziell bei der WDRFA, auch Sequenzspektroskopie genannt, wird die Fluoreszenzstrahlung an verschiedenen, austauschbaren Analysekrystallen gebeugt und unter ganz bestimmten, charakteristischen Winkeln, die ein Maß für die Intensität der analysierten Elemente sind, im Detektor registriert.

Das Sequenzspektrometer besteht aus folgenden Bauteilkomponenten, die kompakt angeordnet in einem Gerät, einen Platzbedarf von weniger als einem Quadratmeter erfordern. Als erstes ist hier der Röntgengenerator mit der zugehörigen Röntgenröhre zu nennen, der die Aufgabe hat, kleinste, stabile Spannungen (ca. 20 - 200 kV) und Ströme (ca. 5 - 80 mA) für die Röntgenröhre bereit zu stellen, welche mit üblichen Anodenma-

terialen, wie Wolfram (W), Silber (Ag), Gold (Au), Molybdän (Mo) oder Chrom (Cr) ausgestattet ist. Da die so erzeugte Röntgenstrahlung aus einem kontinuierlichem und einem charakteristischen Anteil (Linienspektrum) besteht, werden Primärstrahlenfilter zur Unterdrückung des kontinuierlichen Anteils eingesetzt.

Ein weiteres, entscheidend wichtiges Bauteil stellt das Goniometer mit unterschiedlichen Kollimatoren und Analysekristallen dar. Dieses ist dafür verantwortlich, dass die unter den Gesetzen der Braggreflexion gebeugte Fluoreszenzstrahlung immer im Winkel ( $2\theta$ ) gegenüber dem Detektor gebeugt wird. Verschiedene Kollimatoren sorgen hierbei für eine einwandfrei fokussierte Strahlung, die den Analysatorkristall im Winkel ( $\theta$ ) treffen soll. Die Kristalle bestehen aus unterschiedlichen Materialien, die in Summe sämtliche relevanten Bragg-Winkel ( $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ ) der Elemente Beryllium (Be,  $Z = 4$ ) bis Californium (Cf,  $Z = 98$ ) abdecken. Zur Messung eines kontinuierlichen Spektrums (Multielementanalyse) über einen größeren Energiebereich, ist es deshalb notwendig, sämtliche relevanten Reflexionswinkel, entsprechend der Energien der Elektronenübergänge zur Erzeugung der Fluoreszenzstrahlung, mit Hilfe des Goniometers abzufahren und im Interferenz-Maximum zu registrieren. Durch die Verwendung eines Mehrkanalspektrometers kann durch gleichzeitige Messung mehrerer Spektrallinien der Zeitbedarf einer kompletten Analyse stark verringert werden.

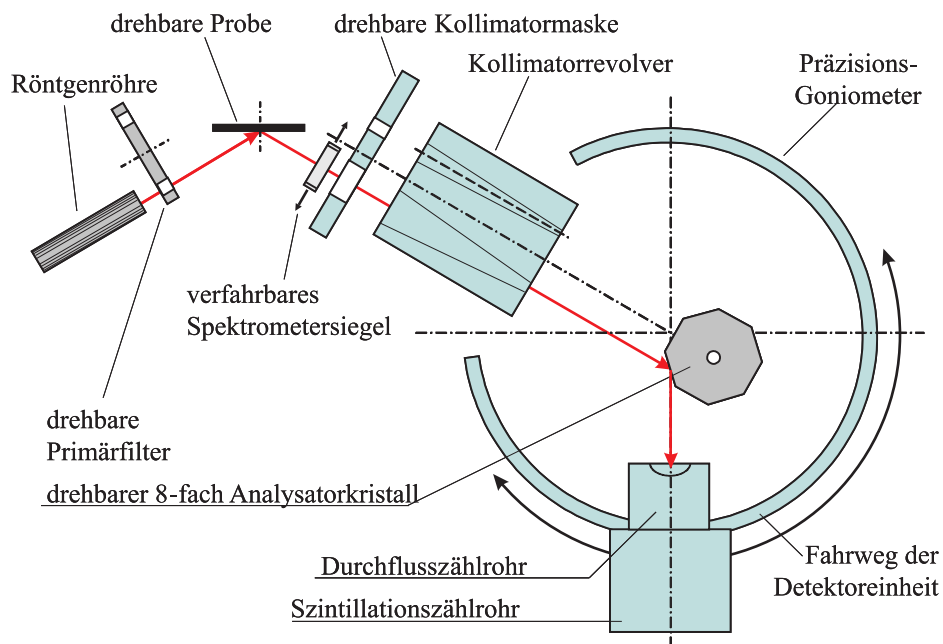


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Sequenzspektrometers (WDRFA) mit Goniometer

Die Grundausstattung der WDRFA mit Kristallen variiert mit der Größe und dem Leistungsvermögen der Geräte und somit mit dem Preis. Die leistungsfähigsten Geräte verfügen über einen Stellmotorgesteuerten Kristallwechsler mit Kristallen aus Lithiumfluorid (LiF 220/200), Germanium (Ge), Polyethylenterephthalat (PET), AmmoniumDihydrogen Phosphat (AdP), Thalliumbiphtalate (TlAP), sowie synthetische Mehrschicht-Kristalle, wie OVO-55 (W/Si), OVO-C (V/C) oder ähnlichem. Der Analysatorkristall PET wird allgemein zur Analyse der Elemente Aluminium (Al,  $Z = 13$ ) bis Kalium (K,  $Z = 19$ ) und LiF(200) von Kalium bis Uran (U,  $Z = 92$ ) verwendet. Durch die geschickte Wahl der Kristalle kann eine Koinzidenz der Spektrallinien bezogen auf den Bragg-Reflexionswinkel weitgehend vermieden werden; dies stellt einen eindeutigen Analyse-Vorteil gegenüber der EDRFA dar, die Probleme der Koinzidenz im niedrigen Ordnungszahlenbereich aufweist (siehe Kapitel 8.3 auf Seite 112).

Letztendlich wird die Strahlung mit Hilfe eines Detektors (Szintillationszählrohr) registriert und mit der Messelektronik verstärkt und analysiert. Um eine hohe Leistungsfähigkeit des Messsystems zu gewährleisten, werden in der Regel Detektoren mit dünnen Beryllium-Fenstern (0,0750 mm), bedingt durch die Massenschwächung, verwendet. Durch die zusätzliche Schwächung der Fluoreszenzstrahlung in der Analysenatmosphäre, ist bei der WDRFA der Einsatz von Schutzgas (He) oder eines Vakuums (ca.  $10^{-1}$  mbar) bei geringen Intensitäten von Elementen kleiner Ordnungszahlen notwendig, aber dennoch werden hier Nachweisgrenzen erreicht, wie zum Beispiel beim Kohlenstoffgehalt von Stahl, die in der Größenordnung von wenigen 100 ppm liegen.

Neben dem Leistungsvermögen auch Elemente geringster Ordnungszahlen zu analysieren, stellt auch die Stromversorgung einen gewissen Vorteil dar, denn diese erfolgt ohne Probleme aus dem Niederspannungsnetz, ein Starkstromanschluss ist somit nicht notwendig.

Nachteilig wirkt sich allerdings die Empfindlichkeit gegen äußere Temperaturschwankungen im Gerät, bezogen auf die Genauigkeit des Goniometers, aus. Hierdurch wird eine Klimatisierung notwendig, die während des Betriebes digital überwacht wird, um Fehlmessungen zu vermeiden.

Letztendlich scheidet die WDRFA bei der Wahl eines geeigneten Analyseverfahrens aus, da sie für den Einsatz in einer extrem staubigen Umgebung im Kohlekraftwerk nicht geeignet ist.

## 3.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz Analyse EDRFA

Die Energiedispersive Röntgenfluoreszenz nutzt die erzeugte Fluoreszenzstrahlung auf direktem Weg, indem die einfallende Strahlung als Impulshöhen im Detektor registriert, mit Hilfe einer Impulshöhenanalyse nach Energien geordnet und mit einem Vielkanalanalysator (siehe Seite 31) verschiedenen Kanälen zugeordnet wird. Somit wird eine simultane Multielementanalyse ähnlich der WDRFA möglich.

Als Strahlenquellen kommen bei der EDRFA Röntgenröhren, Elektronenstrahlenquellen oder Radionuklide (RN) zum Einsatz und im Detektoren-Bereich werden Halbleiter verwendet, die gegenüber den Szintillationszählrohren den Vorteil der besseren Auflösung haben. Die hier entscheidende Größe ist die Halbwertsbreite (FWHM), sie liegt bei Szintillatoren in der Größenordnung von 60 - 80 keV und für Halbleiter im Durchschnitt zwischen 160 - 180 eV; dies entspricht weniger als ein Prozent der gemessenen Energieverteilung. Als Halbleitermaterialien kommen Germanium (Ge) und Silicium (Si) in Betracht, die mit Lithium (Li) gedriktet sind, so dass sich zwischen einem Ge(Li)- und einem Si(Li)-Detektor, mit verschiedenen Einsatzbereichen, unterscheiden lässt. Ge(Li)-Detektoren kommen in der Gammaspektroskopie zum Einsatz, mit einem durchschnittlichen Energiebereich von ca. 10,0 keV - 10,0 MeV; Si(Li)-Detektoren finden in der Röntgenfluoreszenzspektroskopie ihren Einsatz und weisen einen gängigen Einsatzbereich von ca. 0,6 - 60,0 keV auf (mehr hierzu in Kapitel 4.1). Die oben erwähnte hohe Energieauflösung ermöglicht die getrennte Darstellung von Elementpeaks, die energetisch dicht beieinander liegen, wie zum Beispiel im Fall von Mangan (Mn), Calcium (Ca) und Kalium (K). Im ersten Beispiel sind die  $K_\alpha$ - und die  $K_\beta$ -Linie 0,59 keV voneinander getrennt, im zweiten 0,32 keV und im dritten Beispiel 0,28 keV. Im Bereich niedriger Ordnungszahlen kommt es generell bei der Analyse von Elementen zu Problemen, da das Auflösungsvermögen der EDRFA im Bereich  $Z \leq 13$  sehr gering ist. Hier kann nur eine aufwendige Software, mit leistungsfähigen Entfaltungsprozeduren für „Multiplets“, oder eine innovative Hardware-Modifikation an der Geometrie des Analysesystems einen entscheidenden Durchbruch erzielen. Die derzeit angebotenen Analysegeräte ermöglichen einen Messbereich von Californium (Cf,  $Z = 98$ ) bis herunter zu Natrium (Na,  $Z = 11$ ), wobei die Analyse von Natrium schon im kritischen Randbereich einer möglichen Reproduzierbarkeit, der unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Messergebnisse, liegt. Diese große Bandbreite des möglichen Messbereiches kann allerdings nicht mit einer Primärenergie abgedeckt werden, so dass mehrere Anregungsenergien für ein komplettes Spektrum verwendet werden müssen. Dies kann allerdings nicht simultan

durchgeführt werden, da hierfür mehrere, nacheinander durchgeführte Einzelanalysen mit den entsprechenden Energien erforderlich sind. Die Analysesoftware verbindet dann die einzeln gewonnenen Analyse-Ergebnisse zu einem ganzheitlichen Analyseergebnis. Neben der herkömmlichen EDRFA kann man durch den Einsatz eines Radionuklids als Strahlenquelle eine Variante, die RN-EDRFA zum Einsatz bringen. Anstelle einer Röntgenquelle (-Röhre) werden hier radioaktive Isotope verwendet. Die Vorteile liegen in der einfachen Handhabung und in der Kompaktheit des Systems, sowie in der hohen Genauigkeit, bedingt durch die hohe Konstanz der Primärintensität. In der industriellen Anwendung, am Förderband eines Steinkohlekraftwerkes zum Beispiel, kann man beim Verzicht auf den Röntgengenerator nebst Röntgenröhre, Fehlbedienung ausschließen und mit der notwendigen Kapselung der Strahlenquelle ist dem Strahlenschutz genüge getan. Außerdem ist die Strahlenquelle unempfindlicher gegen eine starke Verschmutzung während des Betriebes, durch Ablagerungen und Anbackungen.

Der Nachteil liegt in der nicht abschaltbaren Strahlenquelle nach Beendigung der Analyse, die aber im Gefahrenpotential stark vom Einsatzort (Aufstellungsort) abhängig ist. Weiterhin sind die unterschiedlichen Spektren beider Anregungen zu beachten, die im Falle der Charakteristik eines Röntgenspektrums bei der Analyse von Nachteil ist. Denn wie vorhergehend schon erwähnt, setzen sich Röntgenspektren im Gegensatz zu Gammapektren aus einer kontinuierlichen und einer charakteristischen Strahlung zusammen, die sich nur schwer voneinander trennen lassen. Hervorgerufen wird die kontinuierliche Strahlung, die auch als Bremsstrahlung verstanden werden kann, durch die Streuung der Anregungsstrahlung am Atomkern. Die verlorengegangene Bewegungsenergie wird dann in Form eines Röntgenquants abgegeben. Die charakteristische Röntgenstrahlung ist sozusagen ein Fingerabdruck des verwendeten Anodenmaterials und tritt als Linienspektrum auf, welches die kontinuierliche Strahlung überlagert. Siehe hierzu auch Abbildung 3.2 auf Seite 18.

Technisch gesehen kann hier allerdings nicht von einer Trennung im herkömmlichen Sinne gesprochen werden, da eine Unterdrückung der kontinuierlichen Strahlung, auch Untergrund genannt, mit Hilfe einer Polarisierung der Röntgenstrahlung in einer  $4\pi$ -Geometrie realisiert wird. Näheres hierzu im Kapitel 5.1 auf Seite 60.

Bei der Anregung mit einer reinen Gammastrahlenquelle treten die Probleme, die die charakteristische Strahlung einer Röntgenquelle hervorruft, nicht auf. Hier treten nur die Linien (Peaks) der Anregungsstrahlung in Erscheinung, die aber durch eine geeignete Auswahl der Strahlenquelle sozusagen, in nicht relevante Energiebereiche, energetisch verschoben werden können. Außerdem kann die getroffene Auswahl der Quelle zu einer



Minimierung der Quellenpeaks führen, welches den Untergrund und den Analysebereich positiv beeinflusst.

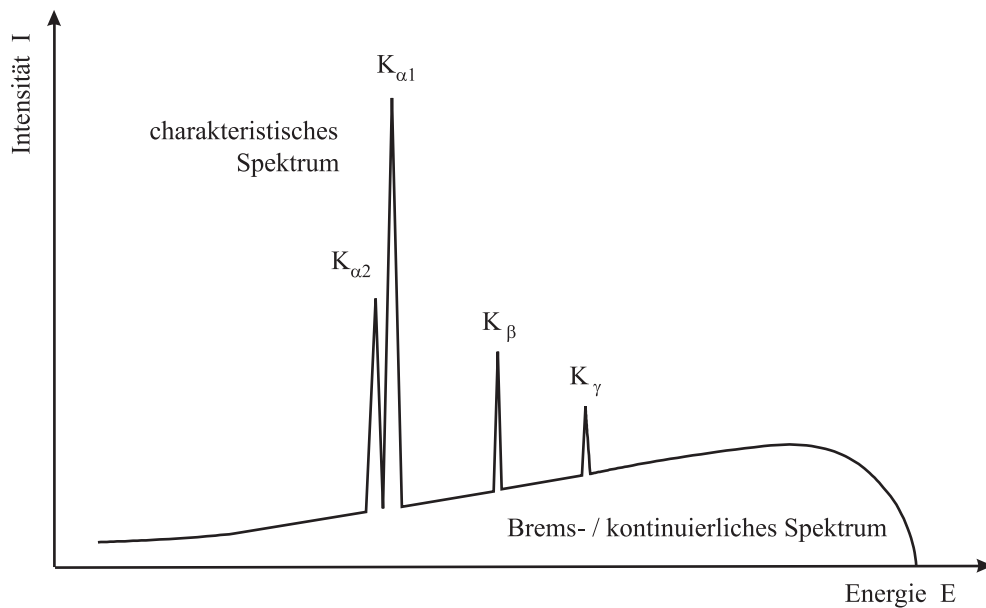


Abbildung 3.2: Typisches Spektrum einer Röntgenquelle

Dies bedeutet, dass eine Minimierung der auftretenden Quellenpeaks anzustreben ist, um den Untergrund gering und den Analysebereich frei von Peakeinflüssen zu halten. Gelingt dies, so ist nur noch die Streustrahlung der umgebenen Flächen zu minimieren um eine optimale Analyse zu gewährleisten. Mit umgebenen Flächen sind hier die Messkammer, der Proben- und Quellenhalter und die Ummantelung der Quelle selber gemeint, die zu Störpeaks und zu einer Erhöhung des Untergrundes führen.

Im Folgenden sind in tabellarischer Form verschiedene Quellen und ihre Einsatzgebiete in Tabelle 3.2 auf Seite 19 aufgeführt.

Darüber hinaus sind für die gebräuchlichsten Anregungs-Nuklide Cd 109 und Am 241 (s. Tabelle 3.2) in Tabelle 3.3 auf Seite 19 exemplarisch die entscheidenden Nachweisgrenzen, die eine solide Analyse der Elemente von Cu bis Pb ermöglichen aufgeführt, unter der Berücksichtigung der hierfür erforderlichen Messzeiten.

## 3.4 Gammaspektroskopie

Die Gammaspektroskopie wird zur Bestimmung der Gesamtaktivität, bestehend aus der Summe der Radionuklide in einer Analysenprobe, eingesetzt, wobei die Analyse der



Quelle	Anregungs-		Peak-Zahl	Bereiche effektiver Anregung			
	Nuklid	Energie [keV]		Energie [keV]	K-Linien	L-Linien	M-Linien
Fe 55	Mn	5,9	2	1 - 5	$_{11}\text{Na} - _{23}\text{V}$	$_{30}\text{Zn} - _{58}\text{Ce}$	$_{62}\text{Sm} - _{92}\text{U}$
Pb 210	Bi	12,4	7	1 - 9	$_{12}\text{Mg} - _{30}\text{Zn}$	$_{33}\text{As} - _{77}\text{Ir}$	$_{64}\text{Gd} - _{92}\text{U}$
Pu 238	Pu (U)	17,1	5	1 - 15	$_{11}\text{Na} - _{39}\text{Y}$	$_{30}\text{Zn} - _{96}\text{Cm}$	$_{62}\text{Sm} - _{92}\text{U}$
Cd 109	Ag	22,1	2	3 - 14	$_{18}\text{Ar} - _{37}\text{Rb}$	$_{48}\text{Cd} - _{92}\text{U}$	$_{90}\text{Th} - _{92}\text{U}$
Am 241	Am (Np)	59,4	5	15 - 45	$_{39}\text{Y} - _{65}\text{Tb}$	-	-

Tabelle 3.2: Mögliche Einsatzgebiete radioakt. Quellen bei der Elementanalyse (Na-U)

Element	Fluoreszenz-Linie	Anregungs-Nuklid	Detektor-Art	Interferenzlinien	Nachweisgrenzen	Meßzeit [s]
Cu	8,05 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)	Zn- $K\alpha$	30 ppm	400
Zn	8,64 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)	Cu- $K\alpha$	30 ppm	400
As	10,54 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)	Pb- $K\alpha_1$	10 ppm	400
Rb	13,34 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)		10 ppm	400
Sr	14,17 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)		10 ppm	400
Zr	15,78 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)	Sr- $K\beta$	10 ppm	400
Nb	16,62 keV $K\alpha$	Cd 109	Si(Li)		10 ppm	400
Sn	25,04 keV $K\alpha_2$ 25,27 keV $K\alpha_1$	Am 241	Ge		10 ppm	100
Cs	30,97 keV $K\alpha_1$ 30,63 keV $K\alpha_2$	Am 241	Ge	Ba- $K\alpha$	10 ppm	100
Ba	32,19 keV $K\alpha_2$ 31,81 keV $K\alpha_1$	Am 241	Ge	Cs- $K\alpha$ , La- $K\alpha$	5 ppm	100
La	33,44 keV $K\alpha_1$ 33,03 keV $K\alpha_2$	Am 241	Ge	Ba- $K\alpha$ , Ce- $K\alpha$	10 ppm	100
Ce	34,72 keV $K\alpha_1$ 34,28 keV $K\alpha_2$	Am 241	Ge	La- $K\alpha$	10 ppm	100
Pb	12,64 keV $L\beta_1$	Cd 109	Si(Li)	Rb- $K\alpha$	20 ppm	400

Tabelle 3.3: Element-Nachweisgrenzen bei verschiedenen Anregungsquellen [2]

radioaktiven Nuklide, vor dem Hintergrund des Strahlenschutzes, mit Hilfe eines Szintillationszählrohrs oder mit einem Halbleiterdetektor erfolgt. Einige Firmen bieten neben der Labor-Gammaskopie auch tragbare Geräte für die Freilandanalyse an; diese In-Situ-Gammaskopie kann mit Hilfe eines Stativs zur Justierung des Detektors versteckte Nuklide im Erdboden analysieren. Hierbei werden vorzugsweise HPGe- oder NaI- Detektoren eingesetzt, die mit einem 5 Liter Dewar ausgerüstet sind, mit einer ungefähren Einsatzzeit von ca. 6 bis 8 Stunden. Die Stromversorgung erfolgt hierbei durch handelsübliche Batterien, auf die bei der Verwendung von NaI- Detektoren verzichtet werden kann, denn die Detektoren der neusten Generation kommen mit der Stromversorgung des Laptops aus. Darüber hinaus entfällt das aufwendige Kühlen mit flüssigem Stickstoff, welches aber den Nachteil der geringeren Auflösung in sich birgt. Ist eine hohe Auflösung bzw. niedrige Halbwertsbreite (FWHM) erforderlich, so kann auf den Einsatz von Halbleitern nicht verzichtet werden. Durch die Abschirmung der Analysenprobe unter Laborbedingungen, mit Hilfe einer „Bleiburg“ (Bleiabschirmung), können auch geringste Mengen (Spuren) von Radionukliden nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um eine Bleiabschirmung von mindestens 11,0 cm Dicke, die komplett den Detektor mit aufgesetzten Marinellibecher umschließt, um so den Untergrund soweit abzusenken, bis auch für geringste Nuklid-Aktivitäten das Peak-/Untergrundverhältnis optimal wird.

Die Weiterverarbeitung des Detektorsignals erfolgt dann nahezu analog zur EDRFA, mit dem Unterschied, dass hier keine Fluoreszenzenergien (v. Röntgenstrahlen), sondern Gammaenergien detektiert werden. Die Analog-/Digitale Analyseeinheit ist bis auf den Vorverstärker, welcher mit dem „kalten“ Detektor verbunden ist, vollkommen identisch mit denen der EDRFA und daher untereinander austauschbar. Auch hier erzeugt der Vielkanalanalysator (MCA) des Gamma-Messplatzes, während der laufenden Analyse, auf dem Computerbildschirm das „Wachsen“ der Peaks in Echtzeit. Die Analyse der Peaks im Spektrum erfolgt mit Hilfe der Gaussverteilung, wobei Brutto- und Nettopeakfläche unterschieden werden müssen. Die Nettopeakfläche ergibt sich nach Abzug des Untergrundes von der Bruttofläche, sie ist ein Maß für die Aktivität der vorhandenen Radionuklide in der Probe. Die Aktivität wird aus der Summe der einfallenden Impulse pro Peak nach einem Vergleich mit der Gaussverteilung ermittelt.

Verfahren, die auf dem Prinzip der Gammaskopie beruhen, werden in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technik, sowie der Medizin eingesetzt und reichen von der Computertomografie (CT) bis zur Positronenemissionstomografie (PET).

## 4 Verwendete Geräte / Systeme

Grundlage aller Versuchsdurchführungen ist ein Analysesystem der Firma Ortec-Ametek für die Identifizierung von Radionukliden in Feld- und Laborversuchen. Es handelt sich hierbei um ein gebräuchliches Analysesystem zur Gammaspektroskopie.

Bei der Erforschung des Leistungsvermögens der EDRFA im Elementbereich niedriger Ordnungszahlen, kann nicht auf ein fertiges, komplettes System einer Herstellerfirma zurückgegriffen werden, da hier, durch die spezielle Ausrichtung auf die Röntgenfluoreszenz, die Möglichkeiten zur Forschung stark eingeschränkt sind. Bedingt durch die fast identische Arbeitsweise der Analysesysteme, kann durch Austausch des Detektorkristalls ( $\text{Ge(Li)} \rightarrow \text{Si(Li)}$ ), verbunden mit einer Verlagerung des energetischen Einsatzbereiches in Richtung kleinster Fluoreszenzenenergien, ein Gammaspektroskopiesystem soweit modifiziert werden, dass es die Anforderungen einer „Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse“ mit Radionuklid-Anregung (RN-EDRFA) erfüllt. Mit Hilfe der somit gewonnenen, reinen Messergebnisse des Vielkanalanalysators kann letztendlich ein qualifiziertes Analyseergebnis zur Elementaranalyse gewonnen werden.

Hierzu wurde u. a. eine spezielle Software zur Analyse von Metalllegierungen der Firma Canberra benutzt, die auf die Ergebnisse des Vielkanalanalysators zurückgreift und eine Elementanalyse der Proben möglich macht. Als zusätzliches System zur Unterstützung der RN-EDRFA wurde ein Hoch-Vakuumsystem der Firma „Pfeiffer-Vakuum“ eingesetzt.

### 4.1 Detektortypen

Die am häufigsten verbreiteten Detektortypen für die Röntgenfluoreszenz sind Germaniumdetektoren ( $\text{GeLi}$ ) und Siliciumdetektoren ( $\text{SiLi}$ ), sowie seit kurzer Zeit die Silicium-Driftkammern (SDK), die im Gegensatz zum  $\text{Ge(Li)}$  und  $\text{Si(Li)}$  keine Stickstoffkühlung mehr benötigen. Der Driftdetektor ist hier zusätzlich erwähnt, da die Herstellerfirmen auf diese neuen Produkte stark setzen, um damit neue Kunden zu gewinnen, die eine Stickstoffkühlung als zu aufwendig und teuer ansehen. Denn der Unterschied besteht darin, dass die Driftdetektoren bei Raumtemperatur betrieben werden können und schon bei  $-15^\circ \text{C}$  ihre optimale Betriebstemperatur erreichen, die eine brauchbare Energieauf-

lösung gewährleistet. Dies geschieht mit Hilfe eines thermoelektrischen Kühlelements, auch Peltier-Element genannt.

#### 4.1.1 Szintillationsdetektoren NaI

Szintillationsdetektoren (Szinti) werden in der zerstörungsfreien Analysetechnik nur noch bei der WDRFA bevorzugt eingesetzt, da hier ein überschneiden einzelner Peaks im Gegensatz zur EDRFA selten gegeben ist, bedingt durch die Möglichkeit verschiedene Analysekristalle einzusetzen, die dann durch unterschiedliche Bragg-Reflexionswinkel das Spektrum entzerren können. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist Magnesium (Mg) und Arsen (As), hier sind bei Energien zwischen 1,2536 keV und 1,3170 keV gleich vier Analysepeaks zu erwarten die bei der EDRFA nicht mehr getrennt werden können. Mit Hilfe von zwei verschiedenen Analysekristallen (AdP u. OVO-55, s. Kap. 3.2, S. 13 ff.) bei der WDRFA ist dies allerdings möglich, da sich hier folgende Bragg-Winkel ergeben. Für (Mg) ergibt sich für die  $K_{\alpha 1}$ -Linie (OVO-55)  $20,70^\circ$ , für die  $K_{\alpha 2}$ -Linie (AdP)  $136,72^\circ$  und für die  $K_{\beta}$ -Linie (OVO-55)  $20,00^\circ$ . Für (As) ist die  $L_{\alpha 1}$ -Linie (OVO-55) bei  $20,25^\circ$  und  $L_{\beta 1}$ -Linie (OVO-55) bei  $19,71^\circ$  zu detektieren.

Lediglich zur Vervollständigung der WDRFA soll hier auf den Szintillationsdetektor (s. Abb. 4.1, Seite 23) näher eingegangen werden. Sein Aufbau setzt sich aus einem Natrium-Jodid-Einkristall (NaI), der mit ca. 1% Thallium (Tl) dotiert ist, einem Lichtleiter und einer Photokathode zusammen. Einfallende Gammaquanten erzeugen im Kristall Wechselwirkungen unterschiedlichster Größenordnung. Hierbei entstehen so genannte Szintillationsblitze, hervorgerufen durch die Molekülانregung der Strahlung.

Der Lichtleiter transferiert die Lichtimpulse zu 90 % zur Photokathode, in der durch den Photoeffekt Elektronen mit einem Wirkungsgrad von 10 % erzeugt werden, die im angeschlossenen Sekundärionenvervielfacher (Multiplier) lawinenartig verstärkt werden müssen. Ein handelsüblicher Multiplier verfügt über durchschnittlich 10 Dynodenstufen, durch die eine Vervielfachung von  $10^6$  erzeugt werden kann. Der so erzeugte Elektronenstrom bewirkt einen Spannungsimpuls am Arbeitswiderstand R, der nun registriert werden kann. Zwischen der Photokathode und der Anode liegt im Allgemeinen eine Hochspannung von mehreren einhundert Volt an.

Zur Registrierung von Gammastrahlung sind NaI(Tl)-Kristalle generell geeignet, obwohl ihre Halbwertsbreite (FWHM), welche in Abbildung 4.9 auf Seite 38 dargestellt ist, mit der von Halbleiterkristallen nicht mithalten kann. Die einfallenden Gammaquanten werden unter unterschiedlichen Winkeln im Kristall gestreut und erzeugen so eine FWHM als Unschärfe des entstehenden Peaks. In einem Oszilloskop oder in einem Vielkanalanalysator können die sich überlagernden Amplituden dargestellt und energetisch zugeordnet

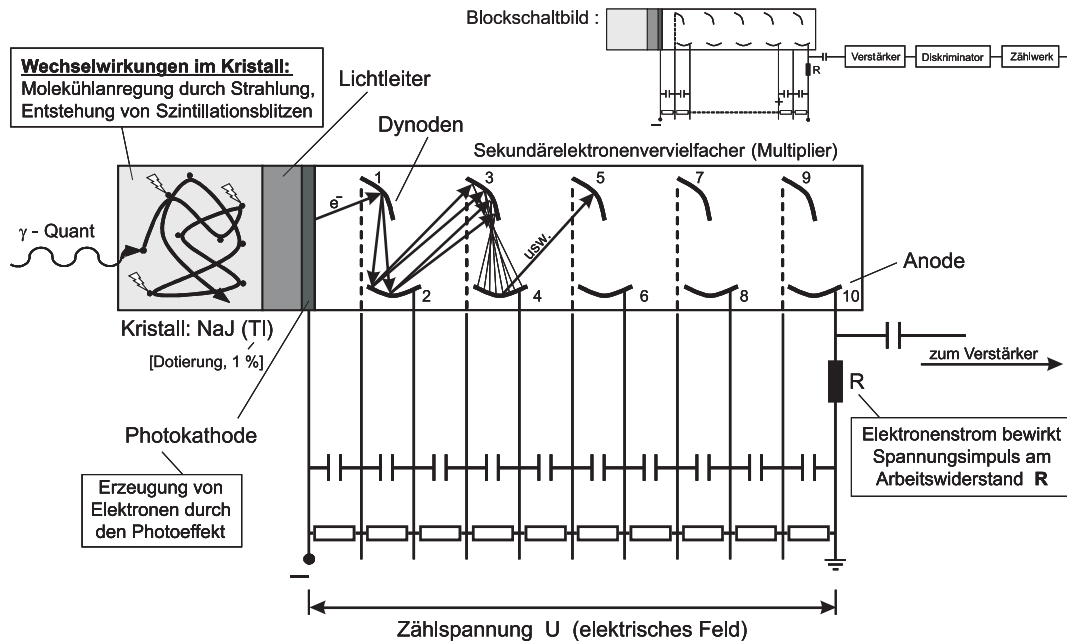


Abbildung 4.1: Aufbauprinzip eines Szintillationsdetektors

werden. Hierbei steht die höchste Amplitude für eine maximal mögliche Streuung eines Gammaquants im Kristall, bei der die gesamte Energie über Comptoneffekte abgebaut wird. Die kleinste Amplitude steht für eine einmalige Streuung im Kristall mit anschließendem Verlassen, wobei die höchste Amplitude mit einer hohen Energie gleichzusetzen ist. Die Intensität der Amplitude (auf dem Bildschirm des Oszilloskops) ist ein Maß für die Häufigkeit der auftretenden Energie. Mit Hilfe des Vielkanalanalysators kann jetzt jeder Amplitude ein bestimmter Kanal und damit eine bestimmte Energie zugeordnet werden.

#### 4.1.2 Halbleiterdetektoren

Die physikalische Grundlage für das Verständnis der Wirkungsweise von Halbleiterdetektoren liegt im Energiebändermodell, welches zur Erklärung der Unterteilung von Festkörpern, wie Metalle, Isolatoren und Eigenhalbleitern herangezogen werden kann (s. hierzu Abb. 4.2, Seite 24). Prinzipiell unterscheidet man zwei Bänder, das Valenzband und das Leitungsband, sowie die so genannte „Verbotene Zone“. Wichtig ist hierbei, dass nur das oberste besetzte und das unterste leere Band der Atomorbitale für die elektrischen Eigenschaften von Bedeutung sind.

Bei Metallen überlappt sich das, von den Orbitalen der Valenzelektronen gebildete Valenzband mit dem nächsthöheren, nicht besetzten Band, dem Leitungsband. Wird nun eine Spannung angelegt, so ist eine Elektronenleitung möglich, da genügend freie Ener-

giezustände zur Verfügung stehen.

Anders bei den Isolatoren, hier sind Valenz- und Leitungsband durch eine breite Verbotene Zone getrennt, die verhindert, dass Elektronen aus dem voll besetzten Valenzband in das vollständig leere Leitungsband wechseln können. Beim Anlegen einer Spannung fließt kein Strom, da für eine Elektronenbewegung freie Energiezustände zur Verfügung stehen müssen.

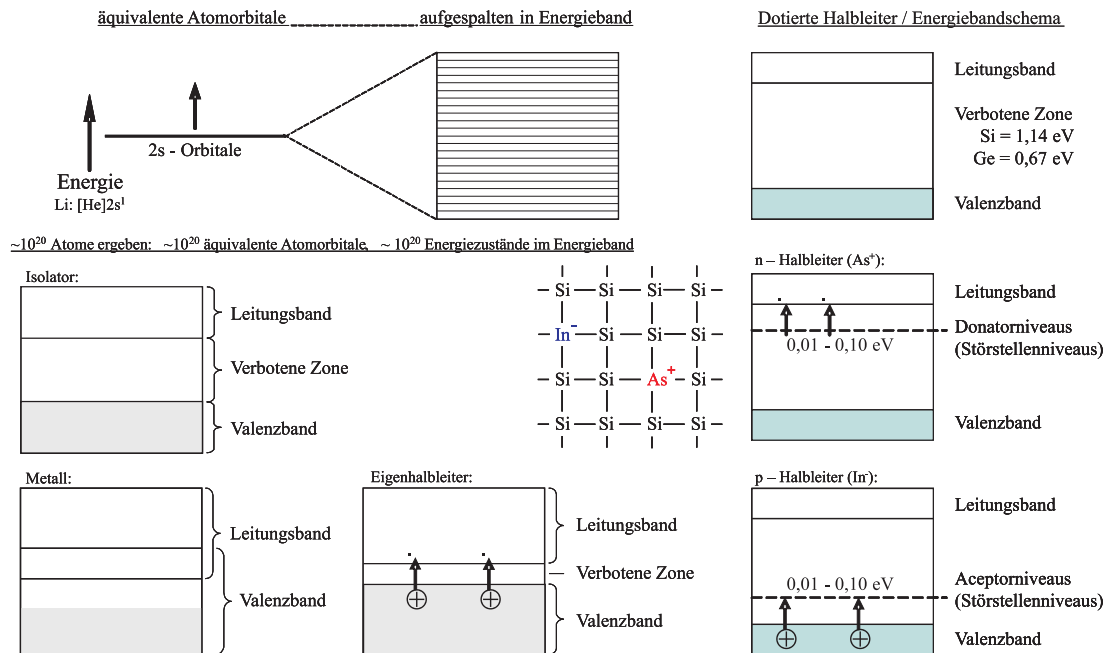


Abbildung 4.2: Schematische Erklärung von Metallischen Leitern, Isolatoren und Halbleitern

Als letzte Gruppe sind die Eigenhalbleiter zu nennen, die sozusagen physikalisch zwischen den Metallen und den Isolatoren stehen. Hier ist die Verbotene Zone sehr schmal, welches eine elektrische Leitung möglich macht, wenn durch eine thermische oder optische Anregung Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband driften können. Bedingt durch diese Driftelektronen tritt dann eine Eigenhalbleitung auf. Die abgedrifteten Elektronen hinterlassen im Valenzband Leerstellen, die quasi positiv geladen sind. Da allerdings das Valenzband nahezu voll ist, kann eine Elektronenwanderung nur durch das Wandern der positiven Löcher (auch Defektelektronen genannt) erfolgen. Mit einer steigenden Temperatur nehmen die Anzahl der Defektelektronen und damit die Leitfähigkeit, im Gegensatz zu Metallen zu. Die hierzu erforderliche Energie ist direkt proportional zur Breite der Verbotenen Zone.

Bedingt durch die technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von reinen eigenlei-

tenden Halbleitern, wie Germanium (Ge) oder Silicium (Si), werden Fremdatome der 5. Hauptgruppe in das Kristallgitter eingebaut.

Durch den Einbau von 5-wertigen Fremdatomen in das Kristallgitter der 4-wertigen Halbleiter wird erreicht, dass ein relativ schwach gebundenes Valenzelektron, als überschüssiges Elektron viel leichter in das Leitungsband gelangen kann, als die fest gebundenen Valenzelektronen der Halbleiterkristalle. Diese 5-wertigen Atome werden „Donatoratome“ und die mit ihnen dotierten Halbleiter werden „n-Halbleiter“ genannt. Bei n-Halbleitern ist die Zufuhr kleinster Energiemengen, in der Größenordnung von 0,01 - 0,1 eV, ausreichend um Elektronen in das Leitungsband zu überführen.

Eine weitere Möglichkeit der Dotierung ist die Eindiffusion von 3-wertigen Fremdatomen, auch Acceptoratome genannt, in die Kristallstruktur der Halbleiter. Hierdurch entsteht eine Elektronenleerstelle, auch Defektelektron genannt, durch Ausbildung einer vierten Atombindung des Fremdatoms mit einem Nachbaratom des Halbleiterkristalls. Die Elektronenleitung erfolgt in diesem p-Halbleiter über Defektelektronenleitung. Ähnlich wie bei den n-Halbleitern reichen hierfür geringe Energiemengen aus.

Die Dotierung der Fremdatome erfolgt bei ca. 400° C und beträgt bei der Herstellung von extrem reinen Ge- und Si-Halbleitern  $10^{21}$  bis  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Im Vergleich dazu haben die Kristallgitter-Atome eine Konzentration von ca.  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Diese extrem hohe Reinheit ( $< 10^{-9} \%$  Verunreinigungen) des so entstandenen Einkristalls, wird durch mehrfaches Aufschmelzen mit Hilfe des Schmelzzonenverfahrens und anschließender Rekristallisation erreicht.

Wie bei den oben beschriebenen Eigenhalbleitern, nimmt auch bei den dotierten Halbleitern die Leitfähigkeit mit dem Ansteigen der Temperatur zu. Bei Raumtemperatur (ca. 20° C) ist deshalb, zur Vermeidung eines Dunkelstromes (Elektronenleitung) eine Kühlung mit flüssigen Stickstoff erforderlich, hierbei stellt sich eine mittlere Kühltemperatur von  $-183,15^\circ \text{ C}$  (90 Kelvin) ein.

Erst durch die Kombination der verschiedenen dotierten Bereiche (s. hierzu Abbildung 4.3) wird der Bau von Halbleiterdetektoren und anderen elektronischen Bauteilen erst möglich. In den so ausgeführten Detektoren findet beim Einfall eines Quants und dessen Absorption, eine Ladungstrennung der erzeugten Elektronen-Defektelektronen-Paare statt.

### Silicium-Drift-Detektoren SDD

Die Silicium-Drift-Detektoren (SDD) gehören zur Familie der „Energiedispersiven Detektoren“, die für die Röntgenfluoreszenzanalyse geeignet sind. Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleiterdetektoren können hiermit Zählraten von bis zu  $10^6$  Quanten pro Sekunde



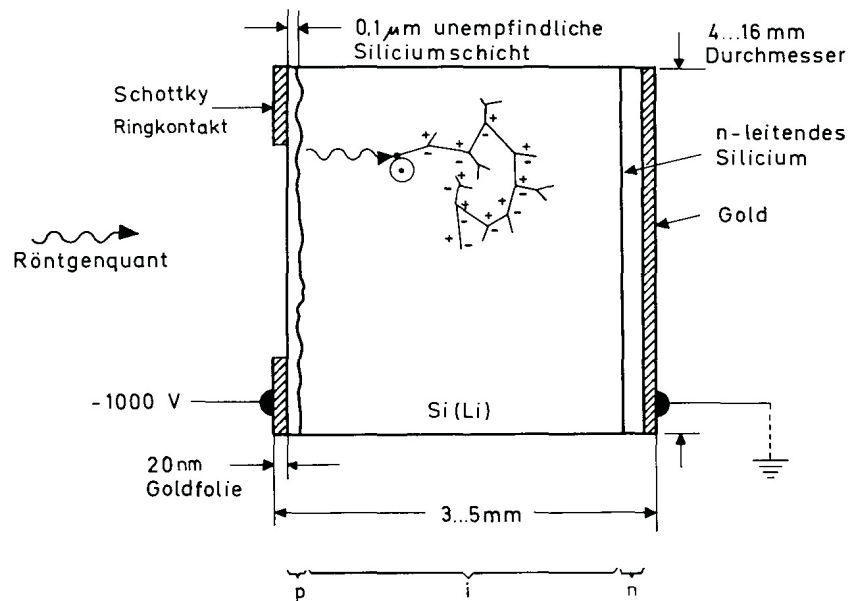


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines Si(Li)-Detektors des Typs p-i-n [2]

realisiert werden, bei einer kleinen aktiven Detektorfläche, die mit  $5 \text{ mm}^2$  nur halb so groß ist, wie bei herkömmlichen Si(Li)-Detektoren. Die meisten SDD's können in einem Energiebereich, der zwischen ca. 1,0 und 20,0 keV (spez. Typen: 10,0 - 800,0 keV) liegt eingesetzt werden. Analog zu Si(Li)-Detektoren wird eine Auflösung/Halbwertsbreite von 140 bis 150 eV erreicht, auf Grundlage der Mangan  $K_\alpha$  - Linie bei 5,8988 keV. Wie vorher erwähnt, kommt der SDD ohne Kühlung mit flüssigem Stickstoff aus, welches die Umsetzung dieses Vorteils in eine kleine, kompakte Detektorbauweise möglich macht. Dennoch kann, ähnlich wie beim Si(Li), nicht auf die Kühlung des Vorverstärkers, zur Unterdrückung von niederfrequentem Rauschen, verzichtet werden. Aus diesem Grund befindet sich dieser auch hier in unmittelbarer Nähe zum gekühlten Detektor (durch Peltier-Element). Die Weiterverarbeitung der Signale erfolgt analog zu dem, welches in Kapitel 4.2 auf Seite 29 ff. über Siliciumdetektoren beschrieben wird. Allerdings wird beim SDD nicht mit Lithium, sondern bei p-Halbleitern mit dreiwertigem Bor (B) und bei n-Halbleitern mit vierwertigem Phosphor (P) dotiert.

Die Funktionsweise des SDD beruht auf dem Prinzip der „Seitwärtsdepletion“, wie in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Verarmung von hochohmigem n-Type Silicium in einem angelegten Driftfeld, welches erst im Jahre 1983 von den Wissenschaftlern E. Gatti und P. Rehak (Brockhaven-National Laboratory/Upton, NY-USA) für die Konzeption moderner Halbleiterdetektoren vorgeschlagen wurde.

Wie in der obigen Abbildung zu erkennen ist, werden die Elektronen-Loch-Paare durch das Anlegen eines elektrischen Feldes getrennt; die Elektronen driften zur zentralen



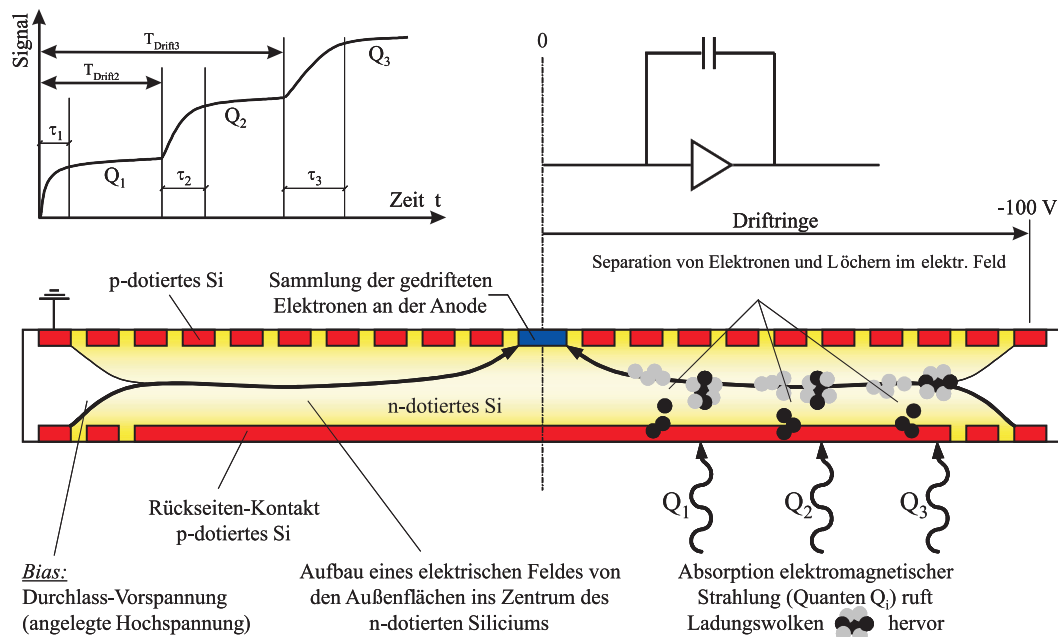


Abbildung 4.4: Darstellung der Funktionsweise eines Silicium-Drift-Detektors [17]

Anode, an der die elektrische Ladung registriert und ausgelesen wird, die separierten „Löcher“ zum rückwärtigen Kontakt. Durch das Driftprinzip, welches eine sehr kleine Anodenfläche möglich macht, können großflächige Detektoren mit kleinen Kapazitäten (geringes elektrisches Rauschen) und hervorragender Energieauflösung gebaut werden. Das Auslesen an der Anode erfolgt nicht über die Größe der Ladung, sondern über die Änderung der Spannung (Potential) an dem so genannten Sperrschicht-Feldeffekt-Transistor JFET (JunctionFieldEffectTransistor), welcher sich im Anodenring befindet. Dieser Transistor hat die Aufgabe als einfacher Impedanzwandler die Detektor- und die Eingangskapazität des Vorverstärker aufeinander abzustimmen.

Wird nun eine Diffusionsspannung (Bias) an den p-n-Übergängen angelegt, so vergrößert sich die Raumladungszone oder Depletionszone (Verarmungszone). Für eine vollständige Depletion an den p-n-Übergängen ist eine Spannung von ca. -70 V erforderlich, die sich bei einer Seitwärtsdepletion, durch eine beidseitige Verarmung, auf 25 % der ursprünglichen Spannung reduziert. Möglich wird dies durch die vielen p-n-Übergänge, an denen sich p- und n-dotierte Zonen berühren und einen Diffusionsstrom hervorrufen. Die Ursache hierfür sind die großen Unterschiede in der Konzentration der Elektronen und „Löcher“ beider dotierter Gebiete. Die Elektronen fließen (driften) vom n-Type zum p-Type-Silicium und erzeugen somit ein elektrisches Feld in einem thermischen Gleichgewicht; schließlich bildet sich eine Übergangszone aus, in der keine beweglichen Ladungsträger anzutreffen sind.

### Silicium- und Germaniumdetektoren Si(Li)/Ge(Li)

Wenn man von den unterschiedlichen Elementen für die Halbleiterkristalle einmal ab-  
sieht, so ist der größte Unterschied beider Detektoren in der Ausführung der Kris-  
tallgeometrie zu finden. Ge-Detektoren werden in Koaxial-Bauweise und Si-Detektoren  
in Planar-Bauweise ausgeführt. Durch ihre besondere geometrische Gestaltung können  
HPGe-Detektoren (HighPurityGermanium), bedingt durch den äußeren Kontakt aus Li-  
gedriftetem p-Type-Material, welches als Kontakt mit großer Oberfläche ausgebildet ist,  
die Ladungs-Sammlung maximieren.

Si(Li)-Detektoren (Si,  $Z = 14$ ) weisen eine Zone aus planaren n-Type-Kristallen auf,  
die sich durch ein optimales Effizienzverhalten in unteren Energiebereichen auszeichnen.  
Hier ist die relative Effizienz über einen großen Energiebereich von ca. 10 bis 100 keV  
nahezu konstant, welches für die Registrierung kleiner Quanten-Energien unumgänglich  
ist, da die Quantenausbeute in diesem Bereich ohnehin schon sehr gering ist.

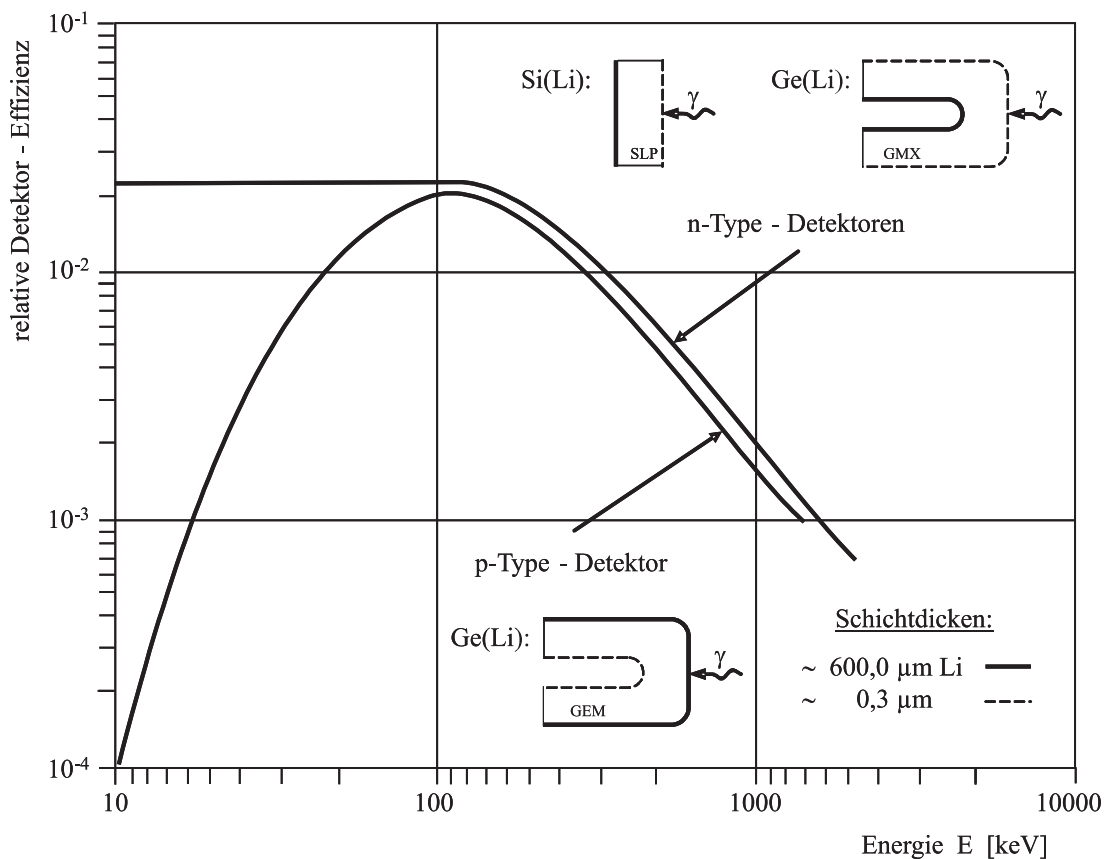


Abbildung 4.5: Darstellung der relativen Effizienz von Ge(Li)- und Si(Li)-Detektoren

Ge(Li)-Detektoren sind aufgrund ihres Detektormaterials (Ge,  $Z = 32$ ) und einer güns-  
tigeren Energieauflösung besser für höhere Energien geeignet und werden aus diesem

Grund ab Energien von 40 - 60 keV, für die Gammaspektroskopie eingesetzt. Betrachtet man die relative Effizienz eines HPGe-Kristalls (s. Abb. 4.5, Seite 28), so kann man hier eine glockenförmige Verteilung feststellen, welche bei ca. 150 keV ein Maximum hat und unterhalb von 40 keV und oberhalb von 2.000 keV fast zu vernachlässigen ist.

Darüber hinaus ist ihr Einsatzgebiet bei geringeren Energien durch die Germanium-Absorptionskante ( $K_{ab} = 11,103$  keV) begrenzt.

## 4.2 SLP - Siliciumdetektor der Firma Ortec-Ametek

Das verwendete Analysesystem arbeitet mit einem stickstoffgekühlten Siliciumdetektor mit einer Kühl-Standzeit von 5 bis 7 Tagen, je nach Raumtemperatur und Güte des Detektorvakuums. Sollte der Detektor allerdings „Luft“ gezogen haben, also undicht sein, so vermindert sich die Einsatzzeit mehr oder minder stark. Der Detektor entstammt der Baureihe SLP (Silicon Lithium-Drifted), „Planar Low-Energie X-Ray“ - Detektor mit einem 7,5 Liter Dewar in „Retractable-Side-Looking“ - Bauweise. Dies bedeutet, dass die Möglichkeit zu einer seitlichen Verschiebung des Detektor/Dewar-Systems besteht, welche zusätzlich mit einem Ultrahochvakuum-Schott ( $10^{-9}$  mbar) ausgerüstet ist. Dadurch kann beim Einsatz einer Vakuum-Messatmosphäre das Trennen von Analyse-Vakuumbehälter und Detektor-Ummantelung (inkl. Faltenbalg) ermöglicht werden.

Die Auslegung befähigt den Detektor, im Bereich der niederenergetischen Photonen-Spektrometrie, im Energiebereich zwischen ca. 0,3 bis 60 keV eingesetzt zu werden. Innerhalb des oben genannten Energiebereiches wird eine Auflösung / Halbwertsbreite (FWHM) von 164 eV, bei einer Zeitkonstante von  $10\ \mu\text{s}$  erreicht. Grundlage dieser Messung ist die  $K_{\alpha}$  - Linie von Mn bei 5,8988 keV. Bei diesem Siliciumdetektor handelt es sich um einen n-Type-Kristall, welcher mit einer negativen Hochspannung von -1.000 Volt betrieben werden muss.

Der Siliciumkristall ist von einer evakuierten Leichtmetallröhre ( $10^{-6}$  mbar) umschlossen, die mit einem 0,0254 mm dickem Absorberfenster aus Beryllium, bei einem effektivem Durchmesser von 19,00 mm, verschlossen ist. Hierbei beträgt die Größe der aktiven Detektorfläche  $10,00\ \text{mm}^2$ , mit einer empfindlichen Detektordicke von 5,50 mm. Weiterhin sind im inneren Aufbau des Detektors Aluminium- und Teflonbauteile zu finden, sowie ein mit Gold beschichteter Kupferkontakt. Dieser Kontakt befindet sich auf der Rückseite des Kristalls, also in unmittelbarer Nähe der einfallenden Fluoreszenzstrahlung. Der genaue Aufbau des Detektors ist der Abbildung 4.6 auf Seite 30 zu entnehmen.

Hier wird deutlich, dass die Detektorbestandteile durchaus einen Einfluss auf die Matrix des Analyseelementes haben können und im Extremfall bestimmte Peaks überlagern.

Dies ist vor allem im Bereich kleiner Fluoreszenzenenergien durch die dichte Abfolge von Fluoreszenzlinien zu erwarten.

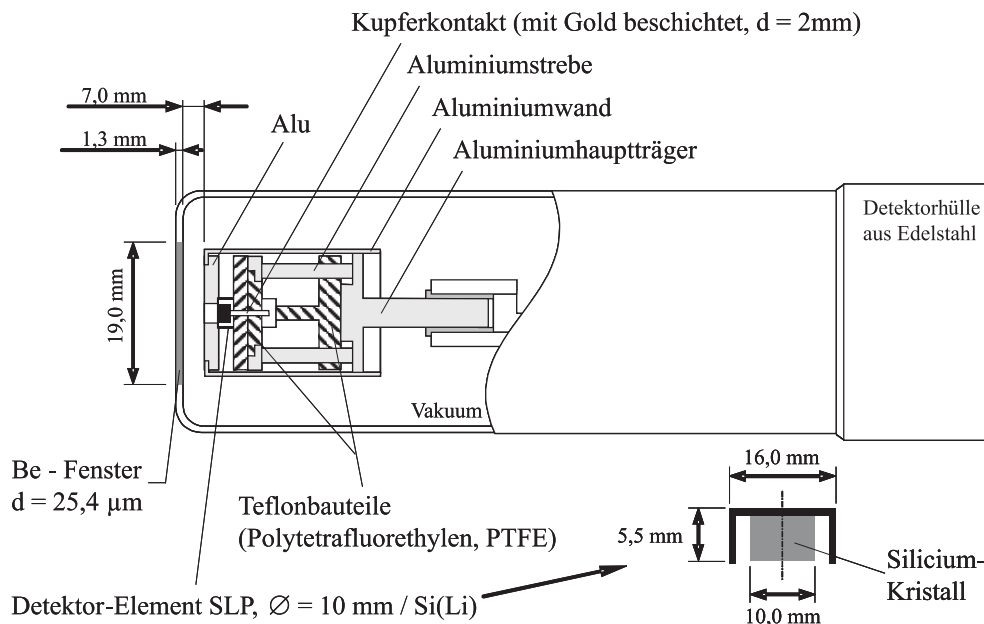


Abbildung 4.6: Innerer Aufbau des SLP-Siliciumdetektors der Firma ORTEC

### 4.2.1 Vorverstärker und Hauptverstärker

Der Vorverstärker befindet sich direkt am hinteren Ende des Detektors im Bereich der tiefgekühlten Zone und besteht aus zwei Stufen. Die Aufgaben des Vorverstärkers liegen in der Signalverstärkung und in der Bildung einer Pulsrückflanke mit einer kleinen Fallzeit. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt  $-195,80^{\circ}\text{C}$ ) ist auch hier erforderlich, damit die Detektorsignale störungsfrei erfasst werden können, denn auf diese Weise kann das Verstärkerrauschen möglichst niedrig gehalten werden. Das Rauschen liegt trotz Kühlung in Bereichen um  $0,10\text{ keV}$  und begrenzt somit das Einsatzgebiet des Detektorsystems hin zu niedrigen Energien. Das würde bedeuten, dass theoretisch bis zur Ordnungszahl 4 (Beryllium) mit einem solchen System detektiert werden kann. Den durch das Rauschen entstandenen Peak nennt man auch Nullpunktspeak.

Neue intelligente elektronische Lösungen in diesem sensiblen Bereich der Signalverarbeitung machen es dennoch möglich, dass das Rauschen soweit unterdrückt wird, dass der Nullpunktspeak nur noch minimale Impulse enthält.

Die erste Stufe des Vorverstärkers registriert alle einfallenden „Ereignisse“ als Eingangssignal, die zweite Stufe hat dann die Aufgabe eine Verstärkung des Eingangssignals her-

beizuführen, welches dann auf ein Koaxialkabel gegeben werden kann. Weiterhin wird die zweite Stufe zur Stabilisierung eingesetzt, um ein Driften der Kanäle (Energie) bei steigender Zählrate in Richtung Verstärkerrauschen zu verhindern.

Abschließend werden im Hauptverstärker (Amplifier) die Impulse weiter stabilisiert, zu Gausskurven geformt und bis zu einer Größenordnung von einigen Volt verstärkt, damit im Vielkanalanalysator (MCA, s. S. 31) eine Weiterverarbeitung erfolgen kann. Der Hauptverstärker sollte dementsprechend über eine große Varianz der Verstärkung (Gain) verfügen. Durch die Verarbeitung der Impulse in der Elektronik kommt es zu Unterschwingern unterhalb der Nulllinie, die für die einzeln einfallenden Impulse unterschiedlich sind. Dies führt zu einer ungewollten, im Laufe der Zeit (einige Millisekunden) ansteigenden, fehlerhaften Vergrößerung der Gesamtpulslänge. Der Einbau einer Pole-Zero-Korrektur verhindert dies, so dass sämtliche Impulse einheitlich in einer Höhe beginnen, möglicherweise aber noch unterhalb der Nulllinie.

Ein eingebauter Nulllinien-Stabilisierer (Baseline-Restorer) mit hoher Genauigkeit verhindert nun bei hohen Zählraten das Verschieben der Nulllinie und damit des Nullpotentials, was für das korrekte Arbeiten des Analog-Digital-Wandler (ADC, s. S. 33) wichtig ist, denn dieser ist auf ein konstantes Bezugspotential geeicht. Wenn die Pole-Zero-Korrektur und der Baseline-Restorer hintereinander geschaltet werden, wird eine maximale Stabilität der Nulllinie erreicht.

#### **4.2.2 Vielkanalanalysator MCA (MultiChannelAnalysator)**

Der Vielkanalanalysator ordnet die vom Detektor empfangenen Impulse nach ihrer Amplitude, die die Information über die registrierte Energie enthält, man spricht auch in diesem Fall von einer Impulshöhenanalyse. Dies erfolgt nach einer Verstärkung und Digitalisierung im ADC unter Abfragung der jeweilig voreingestellten Randbedingungen wie Koinzidenz oder Antikoinzidenz (Erklärung, s. S. 34). Jeder Amplitudenhöhe wird eine Speicheradresse im Vielkanalanalysator zugeordnet und diese wird in der Horizontalen auf dem PC-Bildschirm in Echtzeit wiedergegeben. Dadurch ist das „Wachsen“ des Spektrums zu erkennen, mit dessen Hilfe die Messzeit sinnvoll gestalten werden kann, da die einfallenden Gesamtpulse und die Peak-Impulsrate angegeben werden. In der Vertikalen wird der zugehörige Adresseninhalt, also die Häufigkeit der registrierten Energie, durch die Aufsummierung der Impulse dargestellt.

Die Anzahl der Speicherkanäle ist ein Indiz für die Auflösung des ADC und beträgt bei Geräten der letzten Generation ohne weiteres bis zu 16.384 Kanäle. Diese Anzahl kann im ADC auch reduziert werden, auf folgende feste Größen: 8.192, 4.096, 2.048, 1.024 und 512 Kanäle.

Um die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse zu gewährleisten, muss der MCA eine große Stabilität hinsichtlich der Steuerung der digitalen Impulse aufweisen. Ebenfalls entscheidend für die Güte des MCA ist die Linearität in der Energiedarstellung, damit die gemessenen Peak-Energien mit den Literaturwerten, auch in einem größeren Analysebereich von etwa 0 - 25 keV, übereinstimmen.

Die Reduzierung der Gesamtkanäle auf 2048 zum Beispiel, hat den Vorteil, dass die gesamten Kanäle für die Abdeckung eines relativ kleinen Energiebereiches zur Verfügung stehen und dann zu einer besseren Auflösung führen. Moderne MCA's bieten zusätzlich die Möglichkeit der Darstellung von zwei Spektren auf dem PC-Bildschirm. Dies hat zur Folge, dass beide Spektren im so genannten „Compare-Modus“ übereinander gelegt werden können, um sie effektiver miteinander vergleichen zu können. Aber auch die gleichzeitige Analyse eines Spektrums im Speicher MCB (MultiChannelBuffer) und die gleichzeitige Aufnahme eines neuen Spektrums im MCA-Modus sind ohne Schwierigkeiten möglich.

Durch die Verarbeitung der Messimpulse in der Elektronik des MCA, kommt es zu einer Signalverzögerung in der keine weiteren einfallenden Impulse registriert werden können; dies nennt man Totzeit. Sie ist abhängig von der Elektronik der linearen Torstufe (Gate, s. ADC) und gibt das Verhältnis zwischen Schließ- und Öffnungszeit an. Im Betrieb sollte die Totzeit den Wert von 20 % nicht überschreiten, weil dieser hohe Wert ein Indiz für viele Impulse ist, die hinsichtlich ihrer Menge bei der Verarbeitung Probleme aufwerfen könnten welches, für moderne MCA's allerdings relativiert werden muss.

Die Totzeit  $\tau$  selber lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, in einen konstanten und in einen variablen Teil, der reziprokproportional von der Frequenz  $\nu$  des Impulsgenerators und proportional von der Impulsrate  $N$  der jeweiligen Kanalnummer ist. Somit kann man die Totzeit zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$\tau = C + \frac{N}{\nu} \quad C = \text{const.} \quad (4.1)$$

Die von der Elektronik hervorgerufene Konstante  $C$  setzt sich aus der Verstärker - Flankenabfallzeit (ca. 40  $\mu\text{s}$ ) und der Zeitkonstante des Verstärkers (ca. 10  $\mu\text{s}$ ), je nach verwendetem Verstärker zusammen. Hierbei ist die Berücksichtigung der Ladungserzeugung im Halbleiterkristall mit ca.  $10^{-12}$  Sekunden für die Totzeitberechnung irrelevant. In der Praxis wird die obige Formel nicht mehr vom Anwender benutzt, da der interne ADC des Vielkanalanalysators die Totzeit schon bei der Auswertung berücksichtigt hat und nur noch die „Realtime“ und die durch die Totzeit bereinigte „Livetime“ ausgibt.

Die Totzeit wird maßgeblich durch die Schnelligkeit des Vielkanalanalysators (MCA) und des Analog-Digital-Wandler (ADC) bestimmt!

### **4.2.3 Analog-Digital-Wandler ADC (AnalogDigitalConverter)**

Der Analog-Digital-Wandler ist ein Bestandteil (Bauteil) des Vielkanalanalysators und hat die Aufgabe, die analogen Eingangsimpulse, die die Information der Impulshöhe und damit der Energie tragen, in digitale Rechteck-Impulse umzuwandeln. Danach ist jede Impuls-Amplitude in eine digitale Information umgewandelt, die sich auf den Scheitelwert des Spannungssignals bezieht.

Soll nun sichergestellt werden, dass die im ADC geformten Impulse auch korrekt im Vielkanalanalysator verarbeitet werden, so wird ein Impulsdehner mit einer Koinzidenz (Erklärung, ff.) vorgeschaltet. Im Wesentlichen handelt es sich hierbei um eine Zeitschaltung, die zusammenhängende Ereignisse erkennt und trennen kann. Dies bedeutet, dass eine Weiterverarbeitung des Eingangsimpulses nur dann erfolgt, wenn die vorher eingestellten Randbedingungen, wie Koinzidenz oder Antikoinzidenz, erfüllt worden sind.

Unter Koinzidenz versteht man das quasi gleichzeitige Einfallen zweier, oder mehrerer unterschiedlicher Impulse in einen Detektor, die im ADC als Rechteckimpulse vorliegen. Diese müssen sich überlappen, bzw. nur berühren, um unter das Kriterium der Koinzidenz zu fallen, aber auch das zeitgleiche Auftreten von Impulsen in zwei verschiedenen Detektoren fallen unter den Begriff der Koinzidenz.

Ein gutes Beispiel hierfür sind Beta- und Gamma-Koinzidenzen bei der Bestimmung der absoluten Aktivität einer Co-60 Quelle mit zwei Geiger-Müller-Zählrohren. Man erreicht so eine Trennung zwischen Beta-Anteil und Gamma-Anteil der einfallenden Strahlung, bei vorhergehender Geometrie- (Abstand Quelle/Detektor) und Laufzeitanpassung der elektrischen Signale.

Im Falle eines Einsatzes in einem MCA, können unter gleichen Zeitbedingungen einfallende Impulse unter der Einstellung Koinzidenz nicht getrennt werden und erzeugen dann so genannte „Pile-up-Peaks“ die nichts anderes sind als Summenpeaks (mehr dazu im Kapitel 6.2.2 auf Seite 80). Diese Fehlinformation, welche aus der Elektronik kommt, führt dann beispielsweise zu einer Erhöhung des Untergrundes. Die „Software-Einstellung“ Antikoinzidenz kann dies verhindern (als Standardeinstellung im ADC), in dem sie mit Hilfe des so genannten „Pile-up-Detektors“ Summenimpulse erkennen und aussortieren kann. Hierdurch wird zusätzliche Zeit benötigt, die wiederum die Totzeit des Systems vergrößert. Ein guter ADC besticht durch die Linearität der Verstärkung, durch seine Stabilität und durch kürzeste Totzeiten.



## 4.3 Analysesoftware

Die verwendete Analysesoftware wird in eine Messwert-Aufnahme- und eine Messwert-Analyse-Einheit zweier unterschiedlicher Hersteller unterteilt. Hierbei handelt es sich um die Aufnahme-Einheit des Detektor-Herstellers und einer speziell für die Röntgenfluoreszenz entwickelte Analysesoftware der Universität Antwerpen/Belgien, die es ermöglicht, Peaks zu analysieren, die durch den Gauss-Algorithmus nicht erfasst, bzw. erkannt werden. Dies erfolgt im Allgemeinen durch einen mathematischen Vergleich zwischen der erzeugten Peakform und einer Normalverteilungskurve.

Die vom MCA erzeugten Peaks werden anschließend mit Hilfe einer überlagerten Gauss-Kurve (Normalverteilungskurve) gefittet. Dieser „Fit“ ist abhängig von der Flankensteigung und von der Form der Peakspitze. Bei der Gammaspektroskopie und der nachfolgenden Analyse, werden nur Peaks erzeugt, die fast identisch mit einer Gausskurve sind. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ist dies nicht der Fall, hier unterscheiden sich die Flanken und auch die Form der Peakspitze von denen der Gauss-Vorgabe.

Gelingt die Angleichung der Peakform durch eine Variation der Software-Einstellungen im Hauptverstärker nicht, so wird der Peak nicht als Peak erkannt und verworfen, welches bei der Auswertung von Multielement-Analysespektren zu erheblichen Fehlern führen kann.

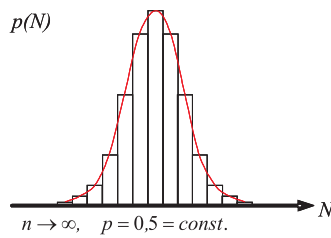
Abhilfe wird bei der belgischen Analysesoftware durch die Verwendung der Poisson-Verteilung geschaffen, denn die erzeugten Peaks der Röntgenfluoreszenz ähneln dieser Verteilung sehr stark, so dass die Peaks mit einer überlagerten Poisson-Kurve gefittet werden. Eine Poisson-Verteilung ist immer dann zu beobachten, wenn ein sehr unwahrscheinliches Ereignis bei einer großen Versuchsanzahl eintritt; als Beispiel hierfür ist der geringe Fluss der Sekundärstrahlung (RFA) gegenüber der primären Anregungsstrahlung zu nennen, die dann einer Poisson-Verteilung unterliegt, welche immer asymmetrisch sind. Dem steht die Gauss- oder Normalverteilung gegenüber, bei der die Anzahl der Ereignisse gegen unendlich gehen muss, um eine symmetrische Verteilung hervorzurufen. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Gauss- und Poisson-Verteilung sind in der folgenden Abbildung 4.7 dargestellt.

### 4.3.1 Gamma-Vision

Hierbei handelt es sich um ein Produkt der Firma AMETEK zur Gammaspektren-Analyse, welches zum Lieferumfang beim Detektorkauf gehört.

Die Softwareversion-32/6.0 ermöglicht die Bedienung der integrierten Bauteilkomponenten von Vorverstärker (Amplifier), Hauptverstärker (Amplifier 2), Vielkanalanalysator



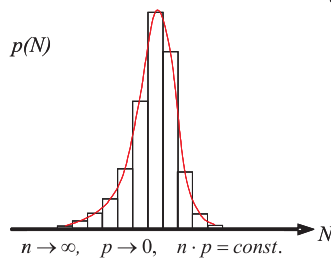
Normalverteilung / Gaussverteilung (Glockenkurve)

- in allgemeiner Form:

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

- bei der digitalen Impulsmessung:

$$p(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{N}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}}$$

 $G(x)$  = Wahrscheinlichkeitsdichte $x_i$  = diskreter Wert einer Zufallsgröße $\sigma^2$  = Varianz (Streuung),  $\mu$  = Mittelwert $\sigma_i$  = Standardabweichung $n$  = Stichprobenumfang $p$  = Fehlerwahrscheinlichkeit $p(N)$  = Wahrscheinlichkeit $\bar{N}$  = Mittelwert der Impulse $N$  = Impulszahl (stat. Zerfall)Poissonverteilung

- in allgemeiner Form:

$$P(k) = \frac{\mu^k}{k!} e^{-\mu}$$

- bei der digitalen Impulsmessung:

$$p(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}$$

 $P(k)$  = Wahrscheinlichkeitsdichte $\mu = n \cdot p$  Mittelwert / Erwartungswert $k$  = Anzahl der Fehler $p(N)$  = Wahrscheinlichkeit $\bar{N}$  = Mittelwert der Impulse $N$  = Impulszahl (stat. Zerfall)

Die Poissonverteilung gilt für seltene Ereignisse, die voneinander unabhängig sind, d.h. wenn ein sehr unwahrscheinliches Ereignis bei einer großen Zahl von Impulsen auftritt.

Abbildung 4.7: Schematischer Vergleich zwischen Gauss- und Poisson-Verteilung

(MCA) und Analog-Digital-Wandler (ADC), sowie eine Bildschirmdarstellung des analysierten Spektrums in Echtzeit. Dies macht eine visuelle Kontrolle des Peak-Wachstums möglich. Des Weiteren ist eine Auswerte-Analyse-Einheit in der Software integriert, die es ermöglicht, mit Hilfe eines integrierten Mehrfach-Speichers (Buffer), während der Messwertaufnahme Analysen durchzuführen. Die Anzahl dieser Buffer ist theoretisch nach oben nicht begrenzt, aber durch das begrenzte Platzangebot auf dem PC-Bildschirm sind in der Praxis nur drei gleichzeitige Buffer neben dem aktuellen Detektor-Modus zu empfehlen, also eine Aufteilung des Bildschirms in vier Sektoren. Somit ist auch der Vergleich von verschiedenen Spektren untereinander möglich, welches zusätzlich durch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Darstellung zweier unterschiedlicher Spektren im „Compare-Modus“ vervollständigt wird.

Grundlage einer Spektrenanalyse ist der Abgleich zwischen der Kanallage und der in der Energie-Kalibration zugeordneten Energie. Ein linear arbeitender MCA liefert demzufolge auch eine stabile, lineare Energieverteilung über das gesamte Spektrum der zur Verfügung stehenden, bzw. eingestellten Kanäle (max. 16.384 Kanäle). Mit Hilfe einer Bibliotheksdatei, in der sämtliche Gamma-Energien der unterschiedlichsten Nuklide gespeichert sind, kann nun nach dem Prinzip des Energievergleichs ein ausgewähltes Spektrum analysiert und den Peaks Nuklide zugeordnet werden.

Grundvoraussetzung für eine Analyse ist allerdings eine korrekte Peakidentifizierung bzw. Peakberechnung bei gleichzeitigem Verwerfen von Störpeaks oder Störeinflüssen.

Diese Peakidentifizierung erfolgt nach der Methode von Marriscotti mit Hilfe der 2. Ableitung, um statistische Schwankungen bei der Analyse zu reduzieren; sie ist im Bereich des Untergrundes Null und im Bereich der Peaks von Null signifikant verschieden. Diese Methode ist in der Lage, echte von unechten Peaks zu unterscheiden und auf diese Weise Escape-Peaks, Summenpeaks (mehr hierzu auf Seite 79 ff.) und Compton-Kanten (s. Abb. 4.8, S. 36) zu identifizieren, die im Anschluss daran verworfen werden können. Eine weitere Hürde bei der Peakidentifizierung ist die Unterscheidung in der Bibliothek nach Haupt- (Keyline) und Nebenlinien eines Elementes, verbunden mit einem bibliotheksinternen Linien-Ranking, nach der Reihenfolge der Energie-Einträge. Damit wird bezweckt, dass ein im Spektrum identifizierter Peak, welcher in der Bibliothek nur als Nebenlinie verzeichnet ist, in die Liste der unbekannten Peaks geschoben wird, wenn die Hauptlinie nicht identifiziert werden konnte.

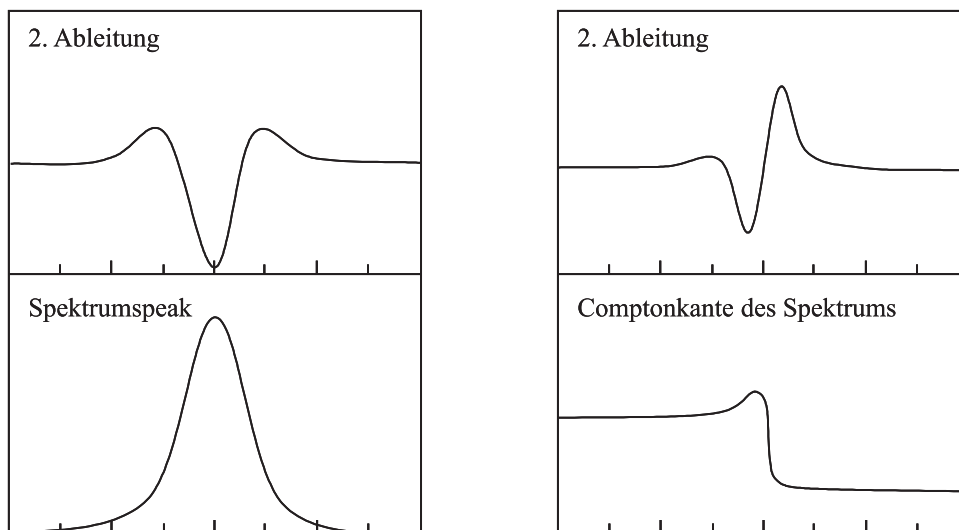


Abbildung 4.8: Methode nach Marriscotti zur Peakidentifizierung [26]

Diese Auswahl wird aber umso schwieriger, je mehr Peaks, verbunden mit störenden Peak-Koinzidenzen, in einem Spektrum enthalten sind. Hier kann nur eine manuelle Vorauswahl der zu erwartenden Elementlinien helfen. Dies setzt aber voraus, dass ein gewisses Vorwissen über die Elementzusammensetzung der Probe vorhanden ist, welches von der Erfahrung des Operators abhängt.

Nachdem die Analysesoftware einen Peak identifiziert hat, wird die Summe der Kanalinhalte im näheren Bereich des Peakschwerpunktes bestimmt. Diese Fläche wird Bruttopeakfläche genannt und enthält den Untergrund und die eigentliche Peakfläche, die ein Maß für die Aktivität  $A_i$  eines Radionuklids (Gammaspektrometrie) oder einer Element-

konzentration  $C_i$  (Röntgenfluoreszenz) sein kann. Um diese Nettopeakfläche genau zu bestimmen, muss nun der Untergrund von der Bruttopeakfläche abgezogen werden, welches z.B. mit der Methode der „Totalen Summation“ durchgeführt werden kann. Hierbei ist die Bruttopeakfläche (nach Gauss) definiert als die Summe sämtlicher Kanalinhalt zwischen den Untergrundkanälen auf der nieder- und hochenergetischen Seite.

$$A_{Brutto} = \sum_{i=n}^h k_i \quad (4.2)$$

mit:	$A_{Brutto}$	Bruttopeakfläche ( $\Sigma$ der Kanäle, Gesamtfläche)	[ <i>Impulse</i> ]
	$k_i$	Inhalt des i-ten Kanals	[ <i>Impulse</i> ]
	$n$	mittlerer Kanal der niederenergetischen Seite	
	$h$	mittlerer Kanal der hochenergetischen Seite	

Für die Berechnung des Untergrundes, siehe auch Kapitel 6.2.1, wird nun mit Bezug auf den Peakschwerpunkt und der Peakbreite folgende Gleichung definiert:

$$A_U = \frac{U_{nP} + U_{hP}}{2} \cdot b_{Peak} \quad (4.3)$$

mit:	$A_U$	Untergrundfläche	[ <i>Impulse</i> ]
	$U_{nP}$	Untergrundwert der niederenergetischen Seite	[ <i>Impulse</i> ]
	$U_{hP}$	Untergrundwert der hochenergetischen Seite	[ <i>Impulse</i> ]
	$b_{Peak}$	Peakbreite	

Da die Bestimmung des Untergrundes von entscheidender Bedeutung bei der Nettopeakflächenberechnung und damit für die qualitative Analyse ist, stehen eine Auswahl von rechnerischen Methoden zur Verfügung, die jeden Untergrundtyp in leichten Abwandlungen zu Formel (4.3) berücksichtigen. Die Darstellung zur Untergrund-Bestimmung ist in Abbildung 4.9 auf Seite 38 zu finden.

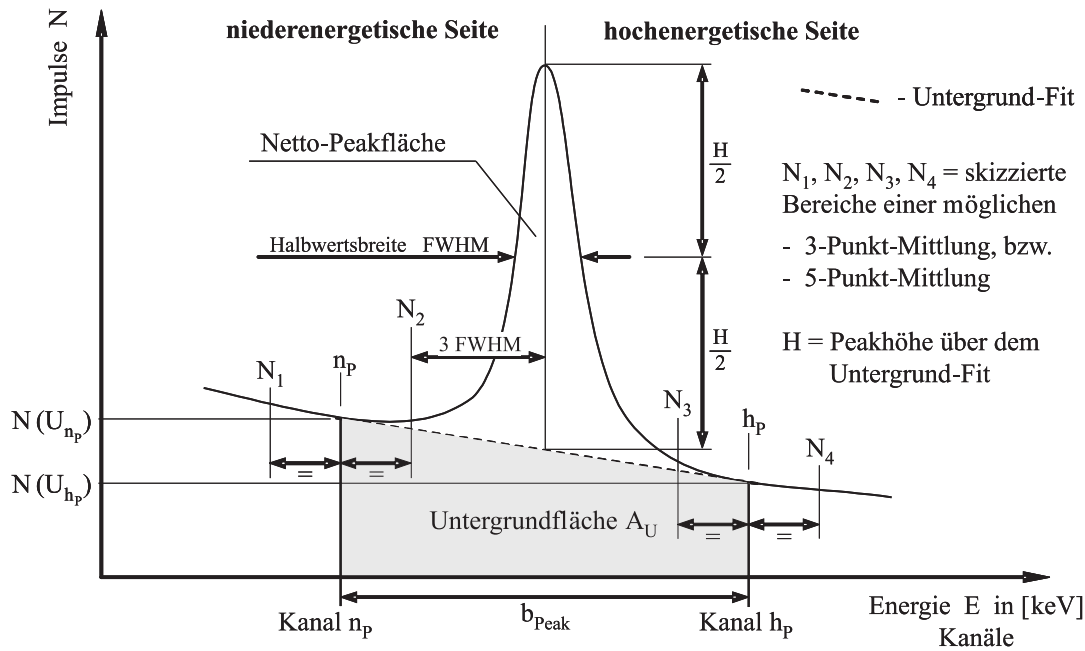


Abbildung 4.9: Peak- und Untergrund-Berechnung nach GammaVision/Ortec [26]

Als Beispiele, die an dieser Stelle nicht näher erläutert werden sollen, sind hier der „Stufenförmige Untergrund“ (bei Peak-Doublets), der „Parabolische Untergrund“ (bei Peaks auf der niederenergetischen Seite bei stark ansteigendem Untergrund), sowie der Untergrund bei Multiplets zu nennen. Welches die günstigste Variante ist, muss demnach von der Software von Peak zu Peak neu entschieden werden, da die erwähnten Methoden Vor- und Nachteile bei der exakten Bestimmung des Untergrundes aufweisen.

Eine 5-Punkt-Mittlung kann bei isolierten Peaks mit großer Streuung in den einzelnen Kanalinhalten sinnvoll sein, während eine 3-Punkt-Mittlung ihre Vorteile bei eng benachbarten Peaks zur Geltung bringen kann. Die Minimum-Methode ist dagegen nur erfolgreich, wenn Peaks in enger Nachbarschaft mit guter Zählstatistik vorliegen. Weiterhin existiert eine Rangfolge unter den Methoden, die bei einem ausbleibenden Berechnungserfolg von der 5-Punkt-Mittlung zur Minimum-Methode führt. Nähere Informationen können dem Handbuch von GammaVision der Firma Ortec [26] auf Seite 223 entnommen werden.

Wenn die Software in der Gammaskpektroskopie angewendet wird, kann es vorkommen, dass die Methode der „Totalen Summation“ nicht den gewünschten Erfolg in punkto reproduzierbarer Ergebnisse erzielt. Abhilfe kann in diesem Fall die Methode des „Erzwungenen Fits“, bei der Einzelpeak-Auswertung, leisten. Hierbei handelt es sich um ein Iteratives Verfahren, welches solange durchgeführt wird, bis der  $\chi^2$  -Wert ( $\chi^2$ ) des Fits sich weniger als 1,0 % von der vorhergehenden Iteration unterscheidet. Dieses Ver-

fahren wird im englischen Sprachgebrauch als „Least-Squares Fitting“ bezeichnet, wobei bei diesem Algorithmus als maximale Iterationsschritte 10 Durchläufe vorgesehen sind. Die Analyseergebnisse enthalten neben der Untergrund- und Nettopeakfläche auch den absoluten, statistischen Zählfehler (Peakunsicherheit). Diese setzt sich laut Definition [28] aus dem Fehler des Untergrundes ( $f_U$ ) und der Bruttofläche ( $f_{Brutto}$ ) zusammen, so dass sich somit der relative Fehler der Nettopeakfläche ( $f_{Netto}$ ) folgendermaßen ergibt:

$$f_{Netto} = \sqrt{(f_{Brutto})^2 + (f_U)^2} \quad (4.4)$$

Daraus folgt mit:

$N(U_{n_P})$  Impulshöhe in der Kanalnummer a.d. niederenergetischen Peakseite

$N(U_{h_P})$  Impulshöhe in der Kanalnummer a.d. hochenergetischen Peakseite

$$f_U = \sqrt{\frac{A_U \cdot b_{Peak}}{N(U_{n_P}) + N(U_{h_P})}} \quad (4.5)$$

$$f_{Brutto} = \sqrt{(A_{Brutto})} \quad (4.6)$$

Die Berechnung des Peakschwerpunktes  $PSP_i$  des i-ten Peaks erfolgt für beide Methoden der Punkt-Mittlung analog und setzt sich aus der Summe des Nettoinhaltes des j-ten Kanals und der Kanalnummer j dividiert durch die Summe der Kanalinhalt zusammen.

$$PSP_i = \frac{\sum_{j=n}^h j \cdot k_j}{\sum_{j=n}^h k_j} \quad (4.7)$$

mit:	$k_j$	Inhalt des j-ten Kanals	$[Impulse]$
	$n$	mittlerer Kanal der niederenergetischen Seite	
	$h$	mittlerer Kanal der hochenergetischen Seite	

Für die Berechnung des Schwerpunktes, welcher sich aus dem Fit-Verfahren ergibt, wird die Peakbreite bei einem fünfundzwanzigstel des Peakmaximums (FW0.4M) herangezogen, dies ist bei einem gaussförmigen Peak das 2,2 fache der Halbwertsbreite (FWHM).

Als weiteres Analyseergebnis wird der Qualitätsfaktor  $Q_i^{Peak}$  angegeben, der in der Regel bei einem komplexen Spektrum den Wert zwischen 0,1 und 0,3 annehmen sollte.

$$Q_i^{Peak} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|E_{i, Sp} - E_{i, Bibl}|}{FWHM_{Bibl}}}{n} \quad (4.8)$$

mit:	$E_{i, Sp}$	Energie des i-ten Peaks im Spektrum
	$E_{i, Bibl}$	Energie des i-ten Peaks in der Bibliotheksdatei
	$FWHM_{Bibl}$	berechnete Halbwertsbreite für den Bibliotheks-Peak
	$n$	Peak-Anzahl mit korrespondierenden Bibliothekseinträgen

Ein Wert größer als  $Q_i^{Peak} = 0,3$  deutet darauf hin, dass bei der analysenbedingten Rekalibrierung des Systems, um kleine Abweichungen zur benutzten Bibliothek auszugleichen, kein ausreichendes, akzeptables Analyseergebnis berechnet werden konnte. Um hier Abhilfe zu schaffen, muss eine Neukalibrierung durchgeführt werden, da diese einen signifikanten Einfluss auf die Peakflächen- und Untergrundberechnung haben kann.

Durch die Einsatzmöglichkeiten zur Gammaspektroskopie oder Röntgenfluoreszenzanalyse kommt der Nachweisgrenze MDA (MinimumDetectableActivity) oder  $C_{NWG}$  für die EDRFA eine spezielle Bedeutung zu, denn sie ist ein Maß für die Größe der Aktivität  $A_i$  welche gerade noch zu detektieren wäre, bzw. der Konzentration  $C_i$  die noch gerade nachweisbar ist. Für das gesamte Spektrum wird die Nachweisgrenze auf Basis des Untergrundes für einen bestimmten Peak  $i$  berechnet. Gammavision bietet hierfür gleich mehrere Methoden zur Berechnung an, die durch den Operator ausgewählt werden können. Da sich diese Methoden nur geringfügig voneinander unterscheiden und darüber hinaus aus halbempirischen Formeln bestehen, soll hier nur die gängigste Methode von „EG&G ORTEC“ repräsentativ vorgestellt werden.

$$n_{MDA} = \frac{\frac{100}{\sigma} \sqrt{2 \cdot U_{Peak} + \frac{2500}{\sigma^2}} + \frac{50}{\sigma}}{t_{live}} \quad (4.9)$$

mit:	$n_{MDA}$	Peakzählrate	$[Impulse/min]$
	$U_{Peak}$	Peak-Untergrund	$[Impulse]$
	$\sigma$	Empfindlichkeit (variabel einstellbar)	$[\%]$
	$t_{live}$	reine Messzeit (LiveTime) des Spektrums	$[min]$

Die Nachweisgrenzen für Konzentrationen  $C_i$   $[\%, ppm]$  von Elementanalysen berechnen sich aus dem Peak-zu-Untergrund-Verhältnis, wobei sich die Netto-Impulse  $N_{Netto}$  bei geringen Konzentrationen deutlich vom Untergrund abheben müssen, damit eine Bestimmung als gesichert gelten kann. Gesichert bedeutet in diesem Fall, dass  $N_{Netto}$  größer als die dreifache Standardabweichung des Untergrunds, mit einer statistischen Sicherheit von 99,97 % entsprechen muss. Die relevante Formel für die Nachweisgrenze lautet:

$$C_{NWG} = \frac{\sqrt{2} \cdot 3 \sqrt{N_U}}{N_{Brutto} - N_U} \cdot C_i \quad (4.10)$$

Bei Kenntnis der Impulse  $N_U$  des Untergrunds, ohne die Beeinflussung von Matrixeffekten, entfällt der Faktor  $\sqrt{2}$  und die Formel vereinfacht sich zu:

$$C_{NWG} = \frac{3 \sqrt{N_U}}{N_{Netto}} \cdot C_i \quad (4.11)$$

Nachweisgrenzen sind im Allgemeinen bei der EDRFA von den geometrischen Faktoren der Analyseeinheit, von der Analysenatmosphäre, sowie der Messzeit abhängig. Besonders bei Elementen kleiner Ordnungszahlen, wie Natrium (Na,  $Z = 11$ ), werden nur Nachweisgrenzen in der Größenordnung von ca. 0,1 % erreicht. Für das nächst höhere Element Magnesium (Mg,  $Z = 12$ ) sind die erreichbaren Werte erwartungsgemäß etwas geringer, bedingt durch die höhere Fluoreszenzstrahlung.

### 4.3.2 WinAxil

Das Produkt der Firma CANBERRA Eurisys GmbH „WinAxil“ (Analysis of X-Rays by Iterative Least Squares) dient zur unterstützenden Analyse komplexer Röntgenfluoreszenz-Spektren im niederenergetischen Bereich. Ursprünglich wurde diese Software für die Analyse von Legierungselementen in der EDRFA entwickelt, wobei sie sich, wie am Anfang des Kapitels 4.3 schon beschrieben, durch die spezielle Anpassung an die Peakform der Röntgenfluoreszenz, mit Hilfe des Poisson-Algorithmus auszeichnet.

Aus Gründen mangelnder Kompatibilität mit der Hardware der Firma AMETEK, kann

dieses Programm nicht auf das Detektorsystem und dessen Einstellparameter direkt zugreifen, obwohl die Software dafür prinzipiell ausgelegt wäre. Allerdings können die mit GammaVision fertig aufgenommenen Spektren in Dateiform, mit den Format-Endungen (.chn) und (.spc), in WinAxil eingeschränkt geladen und weiterverarbeitet werden. Für die vollständige Nutzung sämtlicher Spektreninformationen ist ein Dateiformat vom Typus (.wax) erforderlich, welches von der Firma AMETEK nicht unterstützt wird.

Mit Hilfe der implementierten Bibliotheksdatenbank von WinAxil kann, analog zu GammaVision, eine Peakidentifizierung durchgeführt werden, wobei sich allerdings die Vorgehensweise unterscheidet. Bei WinAxil liegt der Schwerpunkt der Analyse bei der Methode des „Erzwungenen Fits“, die mit Hilfe von vorher festgelegten Geometriefaktoren das komplexe Spektrum analysiert. Dieses iterative Verfahren arbeitet mit der  $\chi^2$  - Methode ( $\chi^2$ ) unter Verwendung von algebraischen Funktionen mittels der Einbeziehung wichtiger Analyseparameter (\* Hinweis auf Seite 44) als Unbekannte. Hierbei ist  $\chi^2$  das Quadrat der Abweichung zwischen Modell und realem Spektrum, wobei ein Optimum für einen Untergrund-Fit erzielt wird, wenn  $\chi^2$  minimal ist.

Als Analyseparameter werden die Analysenatmosphäre, der Abstand Quelle - Target (QT) / Target - Detektor (TD), der Streuwinkel  $\phi$  bei der Anregung, die Radioisotopen-Anregung (Quelle) mit der genauen Halbwertszeit und Aktivität (Herstellungsdatum), der spezielle Detektortyp mit den Kristallabmessungen, das Detektorfenster (wenn vorhanden), mögliche Filter am, oder zwischen Detektor und Quelle berücksichtigt und als Parameter für das Gleichungssystem verwendet.

Die algebraischen Funktionen stehen für verschiedene Untergrund-Modelle, wobei sie den Untergrund des Spektrums so genau wie möglich wiedergeben sollen. Dieser Fit kann dann nach Eingabe der Iterationsanzahl nach folgenden Modellen durchgeführt werden:

- 1) Linear
- 2) Exponentiell
- 3) Bremsstrahlung
- 4) Smooth Filter („Glättender Filter“)
- 5) Orthogonal polynomial

Beim Test der Untergrundfunktionen (Abbildungen 4.10, Seite 45 bis 4.14, Seite 49) auf ihre Brauchbarkeit bezüglich der Anwendung auf die Analysen der RN-EDRFA, konnte sich nur der „Smooth-Filter“ und eingeschränkt das Modell „Orthogonal polynomial“ durchsetzen. Die verbleibenden Modelle konnten den komplizierten Untergrund nicht



ausreichend widerspiegeln, so dass keine verwertbaren Analysen erzeugt werden konnten.

Das Untergrundmodell 5) erreicht ähnlich brauchbare Fit-Ergebnisse, wie der Vergleich der Abbildungen 4.12/4.14 auf den Seiten 47/49 zeigt. Aber die Nachbildung des Untergrundes bei Modell 4) mit 8 Iterationsschritten ist bei einem kleineren  $\chi^2$ -Wert von nur 1.748,4 gegenüber der Methode 5) mit einem  $\chi^2$ -Wert von 19.173,6 (20 Iterationsschritte) die genauere Anpassung für diesen komplexen Untergrund.

Aus diesem Grund soll hier nur auf Modell 4) näher eingegangen werden, für eine genauere Betrachtung der anderen Modelle wird auf das Benutzerhandbuch von WinAxil verwiesen.

Diesbezüglich wird bei den Testvarianten von Modell 4) deutlich, dass sich eine Iteration mit 8 Schritten besser an den Untergrundverlauf anschmiegt, als jeder andere durchgeführte Iterationstest. Bei einer Iteration in 3 Schritten kann deutlich eine Überanpassung ausgemacht werden, welche durch eine stark gezackte Anpassungslinie charakterisiert ist und bei 100 Iterationsschritten kann insgesamt eine unzureichende Annäherung an das Basisniveau beobachtet werden. Letztendlich sind sämtliche nachfolgenden Analysen mit einer gleich bleibenden Anzahl von 8 Iterationsschritten durchgeführt worden.

Der Smooth-Filter stellt im eigentlichen Sinne keine algebraische Funktion dar, da der Inhalt  $y$  von Kanal  $i$  mit dem niedrigsten der zwei benachbarten Kanäle verglichen wird. Dieser Vorgang wird für das gesamte Spektrum wiederholt, bis eine vollständige Glättung sämtlicher „Spitzen“ der Kurve mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung 4.12 erfolgt ist.

$$m_i = \frac{y_{i-1} + y_{i+1}}{2} \quad (4.12)$$

Die Vorgehensweise hierfür zeichnet sich durch die bevorzugte Berechnung des Untergrundes aus, welcher anschließend vom Spektrum abgezogen wird, bevor die  $\chi^2$ -Methode zur Anwendung kommt.

Die quantitative Analyse kann dann auf der Basis zweier unterschiedlicher Methoden, der „Fundamental Parameter“- und der „Vergleichenden Methode“ erfolgen. Im Folgenden werden die drei quantitativen Arten in der Übersicht dargestellt.

- a) „Fundamental-Parameter“- Methode (FPM) mit Standards
- b) „Fundamental-Parameter“- Methode (FPM) ohne Standards
- c) Vergleichende Methode

Grundsätzlich liegt der Methode der Fundamental Parameter (FPM), unter Berücksichtigung eines Elementes  $i$ , welches eine Fluoreszenzstrahlung  $j$  emittiert, nachfolgende Gleichung zu Grunde:

$$N_{ij} = K_{ij} \cdot D_{ij} \cdot FP_{ij} \cdot C_i \cdot A_{ij, M} \cdot H_{ij, M} \cdot I_{ij} \cdot i_0 \cdot t \quad (4.13)$$

mit:	$N_{ij}$	Nettopeakfläche	[Impulse]
	$K_{ij}$	Kalibrationskonstante für Analysenparameter (*)	
	$D_{ij}$	Detektoreffizienz für die Energie $E_{ij}$	[%]
	$FP_{ij}$	Anpassungs-Variabele (z.B. Ionisations-Querschnitt)	
	$C_i$	Konzentration des Elementes $i$	[%]
	$A_{ij, M}$	Massenschwächungskoeffizient $(\mu/\rho)_M$ d. Matrix $M$	[ $cm^2/g$ ]
	$H_{ij, M}$	Anregungs-Faktor durch die Matrix $M$	
	$I_{ij}$	Intensitätsverteilung der charakteristischen Linien und des Untergrundes durch Matrixanregung	[Impulse]
	$i_0$	Faktor für die Aktivität des Radioisotops	
	$t$	Messzeit (Livetime)	[min]

Die Formel spiegelt den unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Nettopeakfläche  $N_{ij}$  und der Konzentration  $C_i$ , unter Berücksichtigung der charakteristischen Linien, des Untergrundes und der Matrixanregung wieder. Für die Anwendung ist die Kenntnis von Standards und deren Zusammensetzung erforderlich.

Unter „Standards“ wird in der Analysetechnik ein Stoffgemisch verstanden, welches sich aus Elementen mit bekannter Konzentration zusammensetzt und als Kalibrationshilfe, oder -Grundlage für Probengemische unbekannter Konzentration dient.

Wenn nach der Auflistung auf Seite 43, die unter Punkt a) aufgeführte Methode benutzt wird, braucht die Kalibrationskonstante  $K_{ij}$  nicht berücksichtigt werden. Sie wird durch die Annahme ausgeschaltet, dass sämtliche in der Probe enthaltenen Elemente die Summe von 100 % ergeben. Dies ist immer dann der Fall, wenn alle Probenelemente im Spektrum eine detektierbare Fluoreszenzstrahlung erzeugen. Dementsprechend ist

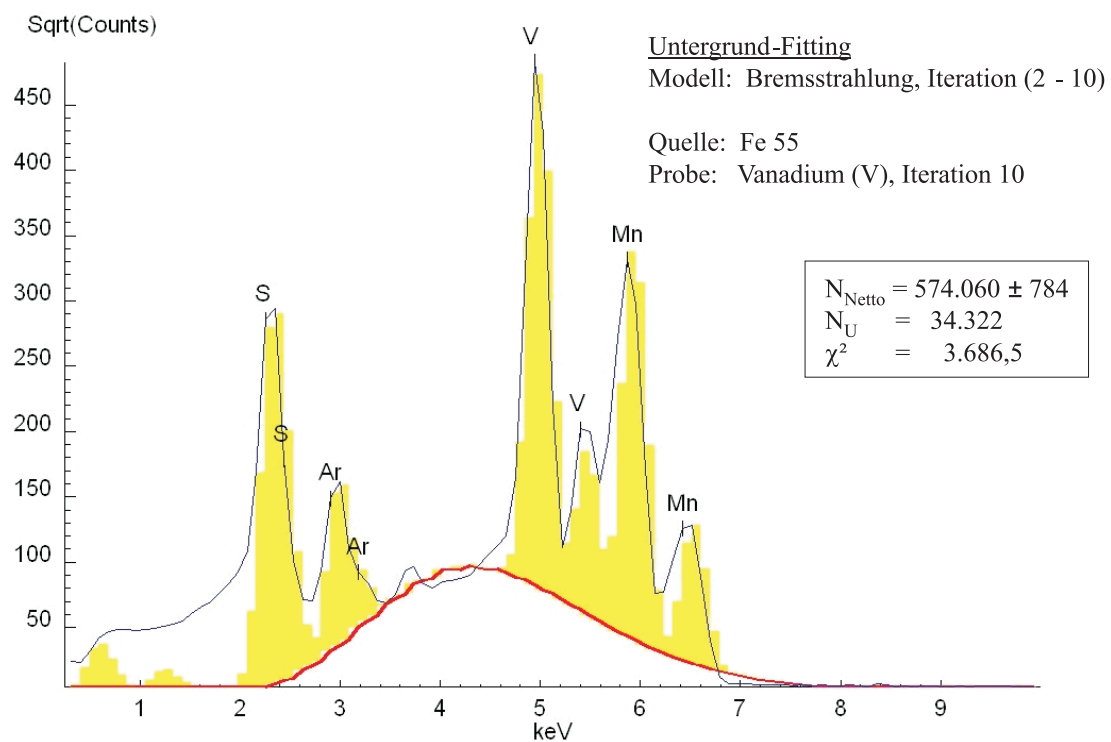
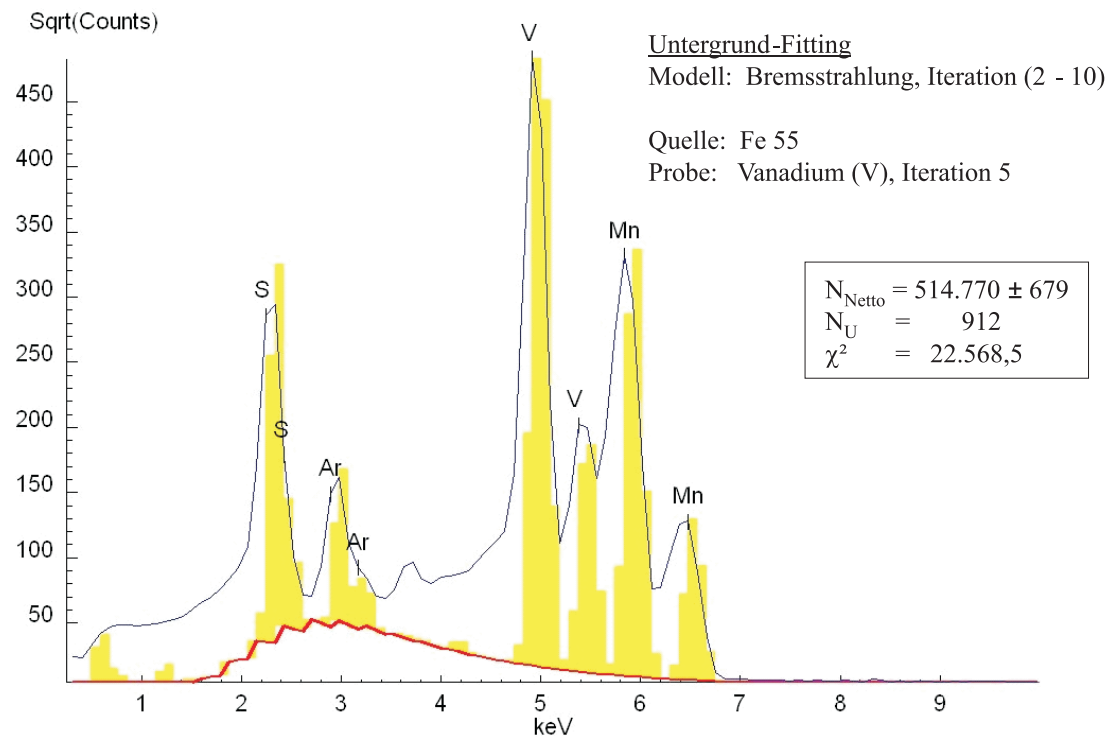


Abbildung 4.10: Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium

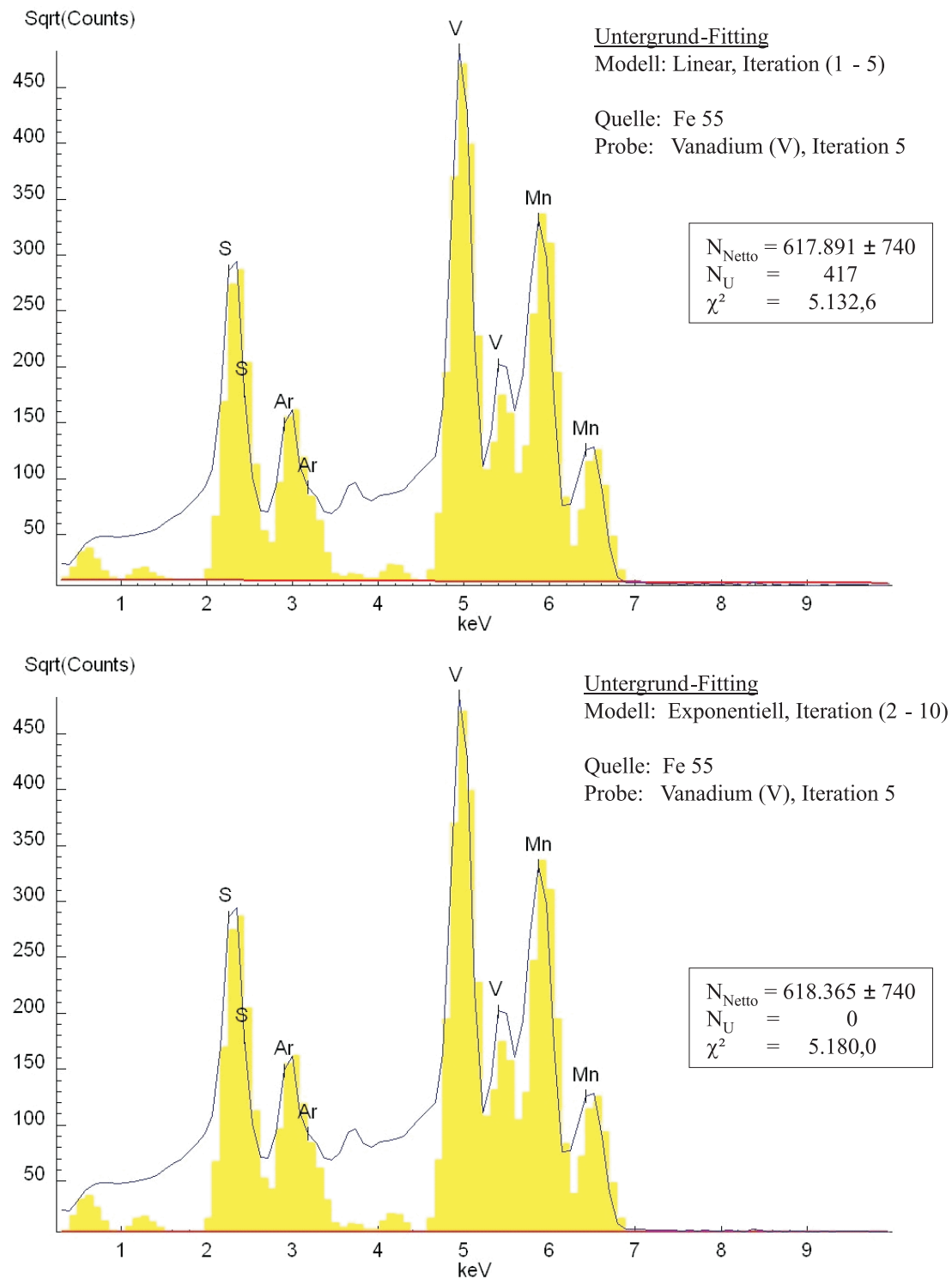


Abbildung 4.11: Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium

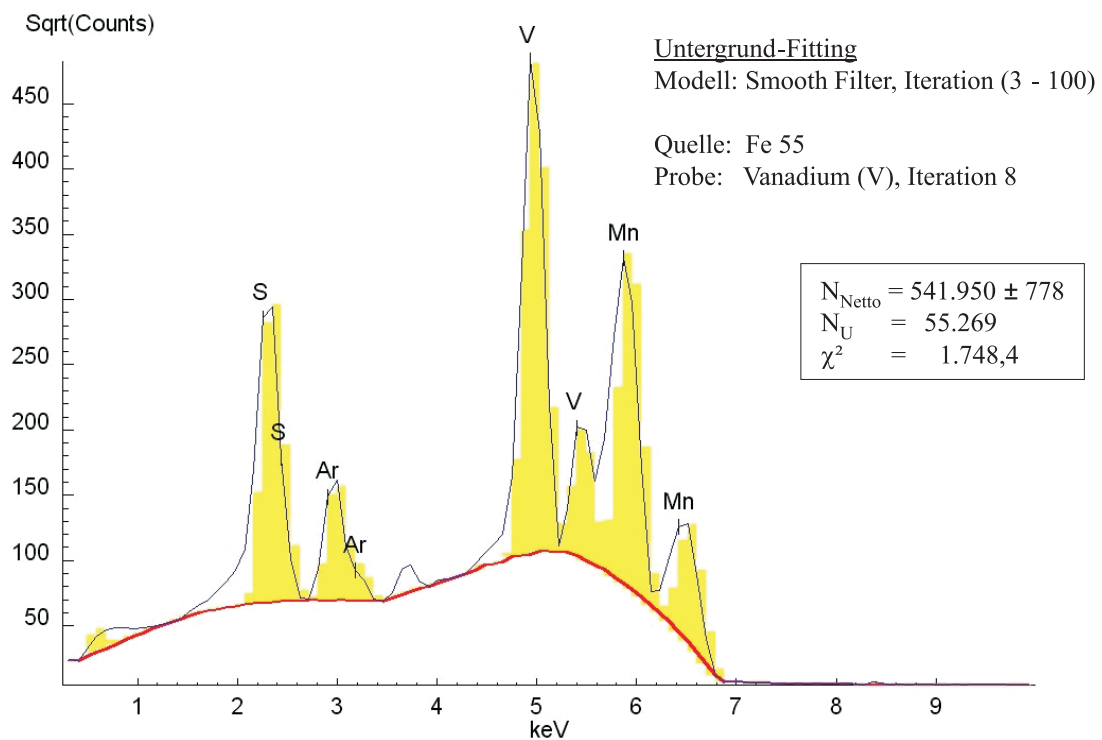
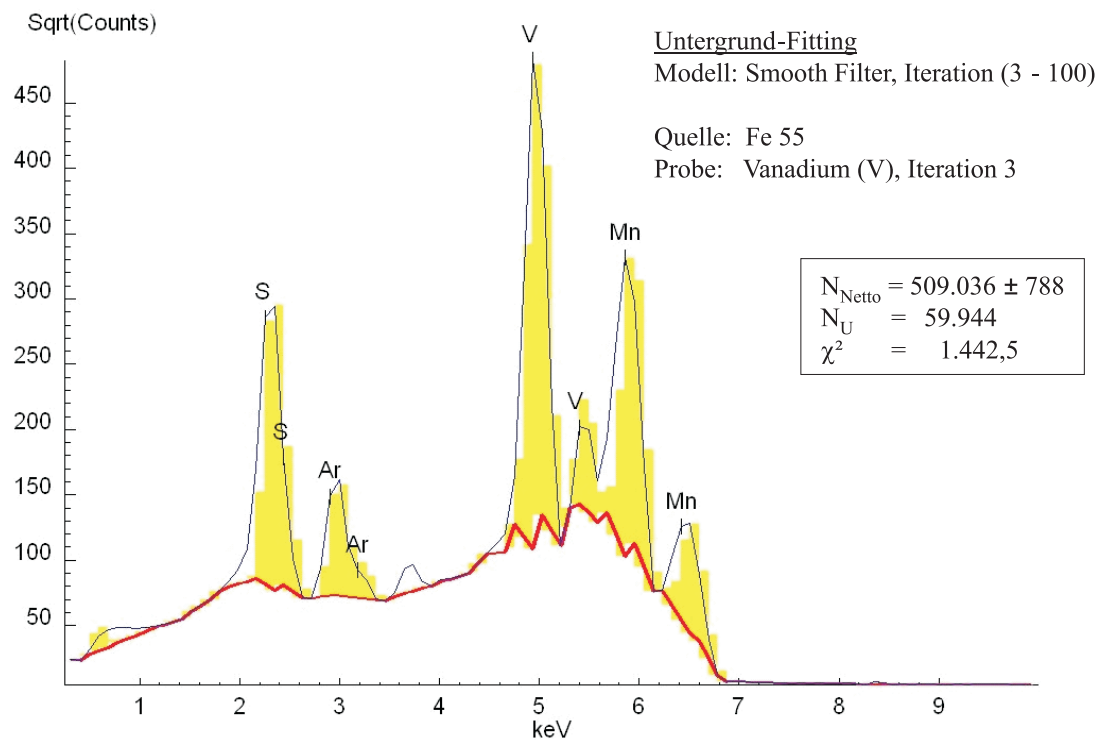


Abbildung 4.12: Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium

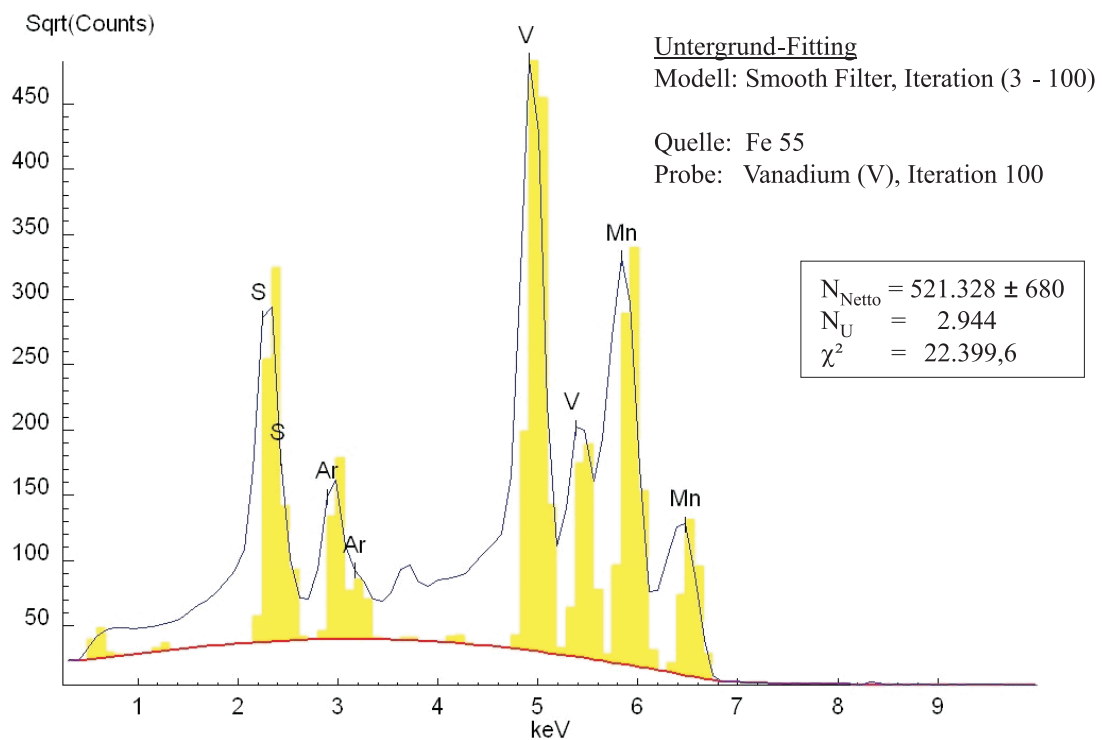
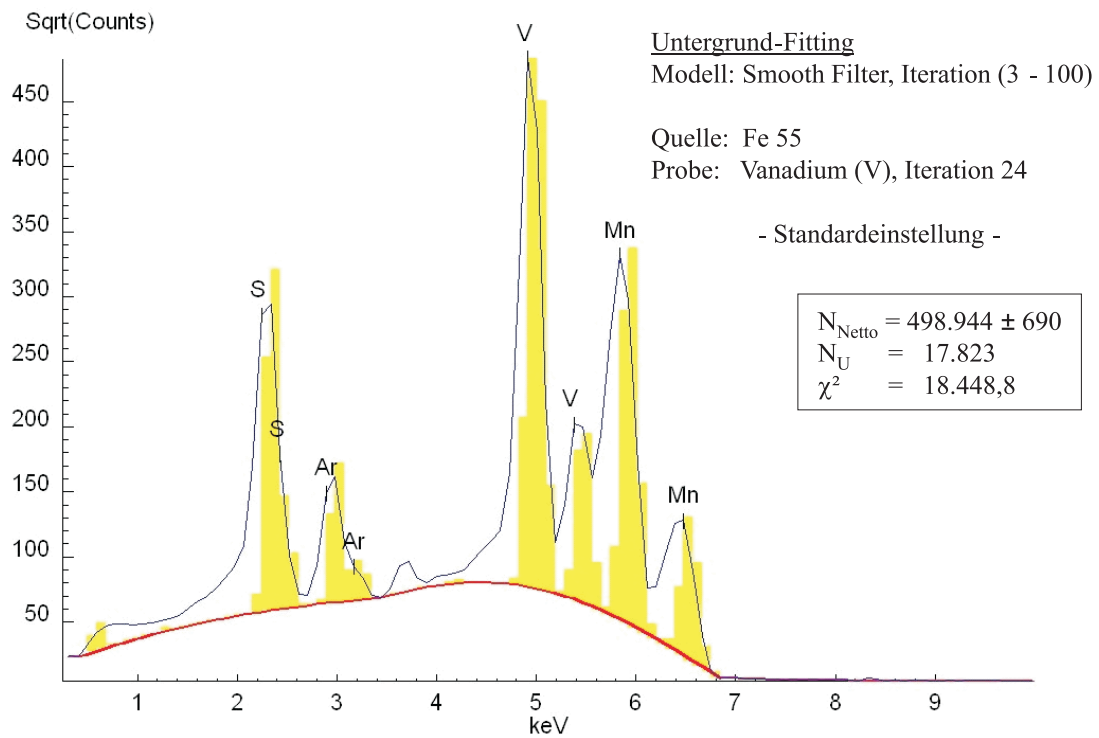


Abbildung 4.13: Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium

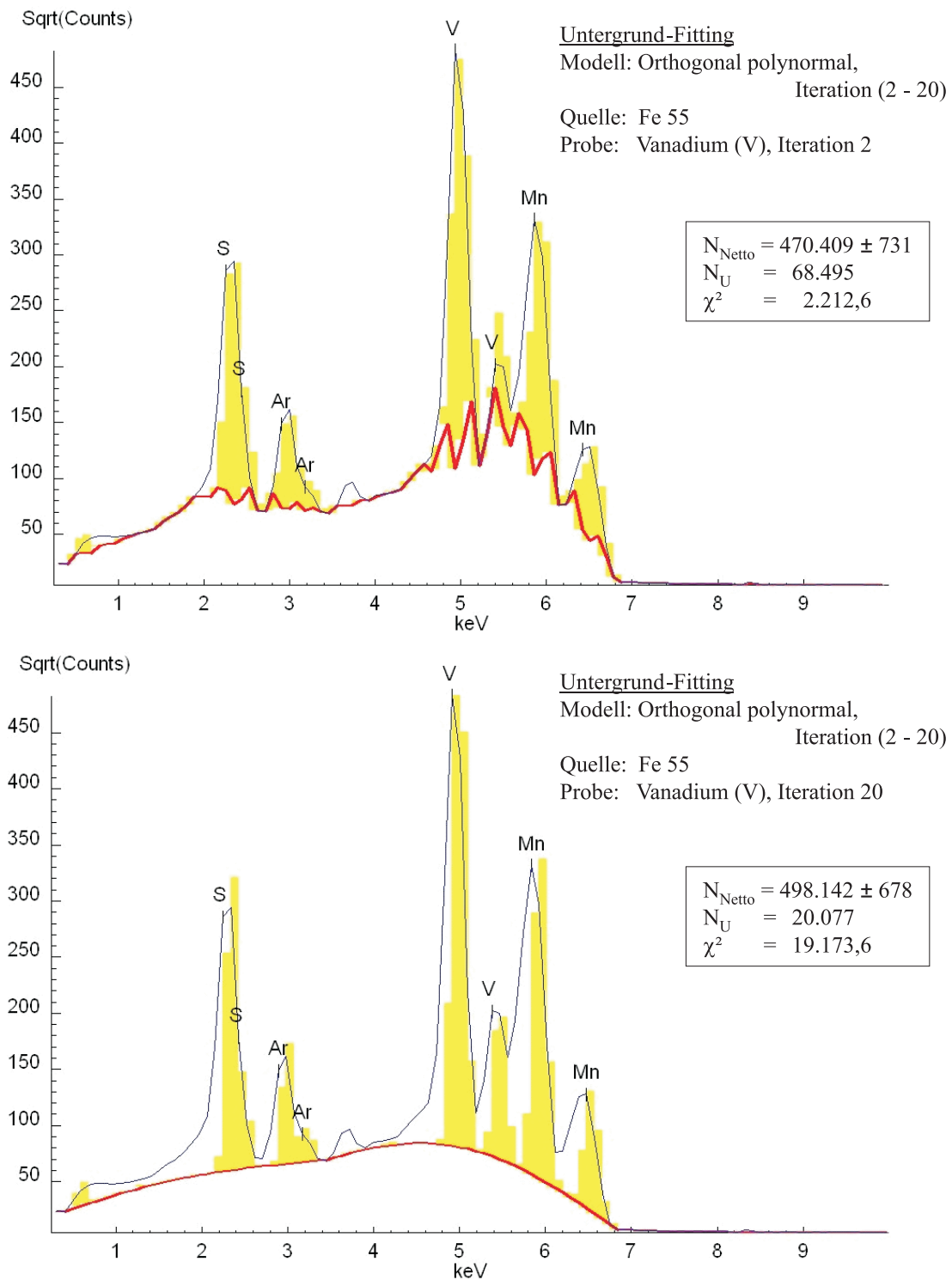


Abbildung 4.14: Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium

diese Methode bestens zur Analyse von Metallegierungen geeignet, es sei denn, die Probe enthält einen relativ hohen Anteil ( $> 5,0\%$ ) an Aluminium ( $Z = 13$ ) oder an leichten Elementen ( $Z < 8$ ), die keinen erkennbaren bzw. detektierbaren Peak erzeugen.

Die Methode b) wird unter Einbeziehung der Massenschwächung und der Intensitäten benutzt, wobei die Berechnung des matrixbezogenen Anregungseffektes viel Zeit benötigt. Aus diesem Grunde sollte erfahrungsgemäß die Iteration mit dem Wert 1,0 gestartet werden, da der Anregungsfaktor  $H_{ij,M}$  der Matrix, außer bei Legierungen, eher klein ist. Bei der Identifizierung vollkommen unbekannter Proben, müssen bei dieser Methode aber die Kalibrationskonstanten bekannt sein; dies setzt den Einsatz von mindestens einem, oder mehreren Standards voraus, bevor die Analyse gestartet werden kann.

Bei Verwendung der Methode c) wird Gleichung 4.13 als Basis für eine quantitative Analyse benutzt, unter der Einschränkung, dass die Parameter  $A_{ij,M}$  und  $H_{ij,M}$  der Gleichung zusammengefasst werden. Dies setzt allerdings voraus, dass die Kalibrationskonstanten bekannt sind und die verwendeten Standards in ihrer Zusammensetzung den unbekannten Elementen in der Matrix entsprechen.

Diese Form der Analysemethode ist nützlich, wenn die genaue Matrixzusammensetzung der Standards unbekannt oder irrelevant ist, da auf bekannte Analyse-Proben zurückgegriffen werden kann.

Diese Methode kann bei den Proben angewendet werden, die mit dem benutzten Standard in ihrer geometrischen Form übereinstimmen, bei bekannter Elementkonzentration (z.B. gut geeignet für schwere Matrices) und vergleichbaren Abmessungen. Nach der Kalibrierung mit diesem Standard können die Ergebnisse der Kalibrationskonstanten für weitere Analysen (nur schwere Matrix) von Proben, gleicher geometrischer Form, weiterverwendet werden.

Grundlage des Softwarepaketes „WinAxil“ sind drei, fast unabhängig voneinander arbeitende Programmteile, welche sich auf die quantitative Analyse (WinFund), auf die Eingabe sämtlicher Datenarten (WaxLibManager) und auf die automatische Serienmessung von Proben (WinAxilBatch) beziehen.

Mit Hilfe von WinFund können nun bestimmte Standards und Proben eingegeben, bzw. aus Analysenergebnissen festgelegt werden, d.h. der für die Messreihe einmal deklarierte Standard bildet dann die Grundlage zur quantitativen Analyse der eingelesenen Proben. Die einzige Voraussetzung hierfür ist die vorherige qualitative Analyse (Fit) mit WinAxil. Diese Vorgehensweise kann der Benutzer für die Anlage einer Vielzahl von unter-



schiedlichen Standards verwenden, die unter dem Oberbegriff Kalibrationsdatei (.FPC) gespeichert werden können.

Darüber hinaus können in WinFund Standards (NIST) aufgerufen werden, die entweder schon im Software-Paket enthalten sind, oder hinzugekauft werden können.

Grundlage hierfür ist die einfache Eingabe von chemischen Formeln, denn die Software ist so ausgelegt, dass sie einzelne Elemente oder Summenformeln in unterschiedlicher Schreibweise akzeptiert; allerdings kann die Software keine unsinnigen von sinnigen Formeln unterscheiden, da nur die Syntax der Schreibweise analysiert wird.

Als weiteres Entscheidungskriterium kann unter WinFund zwischen (1) bekannter Zusammensetzung (Known Composition) und (2) bekannter Teilzusammensetzung (Composition by Difference) unterschieden werden. Bei der unter (1) aufgeführten Option ist ein Teil der Matrix in Konzentration und Art bekannt, so dass dieses Matrixelement als bekannte Zusammensetzung gleich 100 % gesetzt werden kann. Mit der Option (2) können unbekannte Proben, unter Verwendung von Kalibrationskonstanten, verarbeitet werden; hier ist es möglich, eine Teilzusammensetzung einer Probe anzugeben, welche dann als Unterschied zwischen 100 % und der Summe der restlichen in der Probe analysierten Elemente, berechnet wird. Als Beispiel hierfür kann die Konzentration eines reinen Elementes gegenüber den Spurenelementen anderer Proben-Bestandteile erwähnt werden. Bedingt durch die Wahl von Option (2) kommt es zu einer Normierung der Konzentration, dies bedeutet, dass die Summe der Konzentration der analysierten Elemente immer 100 % ergibt. Durch diesen Ansatz kann es zu einer Fehlberechnung der Konzentrationen kommen, wenn die Probe einen beträchtlichen Anteil an leichten Elementen enthält, die keine messbaren Fluoreszenzintensitäten erzeugen, welche dann in der Rest-Matrix keine Berücksichtigung finden. Dieser Fehler kann in der Größenordnung von einigen Prozentpunkten liegen, da WinFund die wahre Konzentration, z. B. im ppm-Bereich nicht erkennt.

Letztendlich wird die oben beschriebene Normierung nur dann benutzt, wenn eine sinnvolle Anwendung bei der „Fundamental-Parameter“-Methode ohne Standards erfolgen kann.

## 4.4 Hoch-Vakuumsystem HVS

Bedingt durch die geringen Fluoreszenzenenergien im untersuchungsrelevanten, niederenergetischen Bereich (0,1 bis 10,0 keV), kann auf den Einsatz eines Hoch-Vakuumsystems (HVS) nicht verzichtet werden. Nachfolgende Untersuchungen sollen zeigen, welchen Nutzen der Einsatz eines solchen Systems, bedingt durch den Massenschwächungskoeff-

fizienten (MSK) der Analysen-Atmosphäre, bei der Analyse komplexer Proben bringt. Theoretisch werden bei Standardatmosphäre (Luftatmosphäre) sämtliche Fluoreszenzstrahlen, deren Energie kleiner als 1,487 keV sind, von der Luft absorbiert. Dies bedeutet, dass der Detektor noch in der Lage ist ein Aluminium-Target zu identifizieren, aber unterhalb dieser Energie keine einfallende Strahlung mehr registrieren und in Impulse umwandeln kann.

Die Lösung ist in einem Austausch der Analysen-Atmosphäre zu sehen, wobei hier die MSK der neuen Atmosphäre genauer betrachtet werden müssen. Den entscheidenden negativen Einfluss, bedingt durch seinen hohen Volumenanteil, hat hier der Luft-Stickstoff, bei einer durchschnittlichen Luftzusammensetzung von rund 78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff, 0,93 Vol.-% Argon und 0,03 Vol.-% Kohlendioxid, sowie Spuren anderer Edelgase und Gasverbindungen.

Bei einer genaueren Betrachtung von möglichen Schutzgasen, wie Xenon, Krypton, Argon, Helium und Wasserstoff kann man mit Hilfe des MSK eine geeignete Auswahl treffen. In Abbildung 4.15 auf Seite 56 ist der Massenschwächungskoeffizient ( $\mu/\rho$ ) über die Energie aufgetragen.

Aus der Abbildung kann man entnehmen, dass das günstigste Schutzgas, also das mit der geringsten Absorption bzw. Massenschwächung, Wasserstoff (unterste, schwarze Kurve) ist, dicht gefolgt von Helium (rosa Kurve). Die anderen Gase sind ähnlich schlecht geeignet wie Stickstoff (schwarz-unterbrochene Kurve, aus der Luft). Da Wasserstoff sehr reaktionsfreudig ist, kommt es für den Einsatz im Labor, bei gleichzeitiger Nutzung von Hochspannungseinheiten zum Betreiben des Meßsystems, nicht in Frage. Letztendlich bleibt also nur Helium zum Einsatz als Schutzgas übrig. Gegenüber Luft führt der Einsatz dieses Gases, bei gleichem MSK, theoretisch zu einer Verbesserung der Nachweisfähigkeit bis in Bereiche von 0,400 keV, welches einen analytischen Nachweis von Stickstoff (0,392 keV) in einem Target möglich machen würde.

Der reale oder auch gesamte Massenschwächungskoeffizient  $(\mu/\rho)_{ges}$  verhindert diese theoretische Verbesserung durch die Einzel-MSK der Analysen-Atmosphäre (Helium), des Detektor-Fensters (Beryllium) und des Probenelementes (Eff). Einzelheiten über den Massenschwächungskoeffizienten des Probenelementes sind auf Seite 66 genauer beschrieben. Es gilt nachfolgende Gleichung:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ges} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Atmosphäre} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Fenster} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Eff} \quad (4.14)$$

Weiterhin kann durch die Einführung eines Intensitätsverhältnisses bei der Massenschwächung eine Abschätzung des Element-Nachweises bezüglich der Fluoreszenzenergie und

des Gesamt-Massenschwächungskoeffizienten getroffen werden.

Durch die in Abbildung 4.17 auf Seite 58 dargestellten Intensitätsverhältnisse  $I(\bar{x})/I(0)$  für verschiedene Analyseelemente, kann nun abgeschätzt werden, welche Maßnahmen zur Analyse niederenergetischer Fluoreszenzen theoretisch zu treffen sind. Sollte die Lösung nur in einem fensterlosen Detektorsystem zu finden sein, so muss das Vakuum für das Gesamtsystem, einschließlich Messkammer analog zum eingeschlossenen Detektorvakuum, eine Güte von  $10^{-6}$  mbar aufweisen. Dieser Vakuumbereich wird als Hochvakuum bezeichnet und lässt sich nur durch den zusätzlichen Einsatz einer Turbopumpe realisieren.

Grobvakuum	1000	-	1	mbar
Feinvakuum	1	-	$1 \cdot 10^{-3}$	mbar
Hochvakuum	$1 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-7}$	mbar
Ultrahochvakuum		<	$1 \cdot 10^{-7}$	mbar

Das dafür notwendige HVS der Firma Pfeiffer Vakuum besteht aus einer Steuereinheit dem so genannten „DCU“, welche die Drehzahl und den Druck regelt, einer Membran-Vorpumpe (MVP 015-2) und einer nachgeschalteten Turbomolekular-Drag-Pumpe (TMH 071 P), welche nach Erreichen eines bestimmten Schwellendrucks (Enddruck Vorpumpe  $< 10$  mbar) angefahren werden kann. Eingebaut sind beide Pumpensysteme in einem vollautomatischen Pumpenstand des Typs „Turbomolekular-Drag / TSH 071“, der sämtliche Ab- und Anfahrregelungen kontrolliert. Dieses System ist für einen maximalen Unterdruck (Vakuum) von  $< 1 \cdot 10^{-7}$  mbar ausgelegt, bei einem Saugvermögen der Vorpumpe (bei 50 Hz) von  $0,9 \text{ m}^3/\text{h}$ . Allerdings wird dieser Wert nur erreicht, wenn der Pumpenstand über eine integrierte Heizung verfügt und somit die gegen Feuchtigkeit empfindliche Turbopumpe aufheizen kann, um sie von Kondenswasser zu befreien. Ohne Heizung werden Vakuumwerte von  $10^{-6}$  mbar (realer Messwert:  $3,0 \cdot 10^{-6}$  mbar) erreicht. Durch ein externes Druckmessgerät (PKR 251), mit einem Auslegungsmessbereich von  $5 \cdot 10^{-9}$  bis 1000 mbar und einer Messgenauigkeit  $\pm 30 \%$  (im Bereich  $1 \cdot 10^{-8}$  bis 100 mbar) wird der Analysemessbereich kontrolliert.

Um nun eine Aussage über mögliche Detektorfenster/Analysenatmosphäre - Kombinationen, bzw. dem damit verbundenen Einsatz des Vakuumsystems zu bekommen, kann durch die einfache Umformung von Gleichung (6.13) auf Seite 71 die unten aufgeführte Formel (4.15) für das allgemeingültige Intensitätsverhältnis erhalten werden. Diese

Formel kann analog zu den Impulsraten  $n$  angewendet werden und setzt sich aus der Gesamt-Massenschwächung und der Gesamt-Flächendichte für den einzelnen, speziellen Absorptionsfall zusammen.

$$\frac{I(\bar{x}_{ges})}{I(0)} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ges} \cdot \bar{x}_{ges}} \quad (4.15)$$

Ferner gilt für die Gesamtflächendichte  $\bar{x}_{ges} = (x \cdot \rho)_{Atmosphäre} + (x \cdot \rho)_{Fenster}$ , welche durch Variation der einzelnen Terme variieren kann. Näher untersucht wird eine Luftatmosphäre, eine Helium-Schutzgasatmosphäre und ein Vollvakuum, jeweils mit unterschiedlich dicken Beryllium-Fenstern (Be), einem „Mylar“-Fenster und als fensterloses System. Als mögliche Varianten können ein 25,4  $\mu\text{m}$  und ein 7,5  $\mu\text{m}$  Beryllium-Fenster, sowie eine 1,5  $\mu\text{m}$  dicke „Mylarfolie“ in den Detektor eingebaut werden. Hierbei handelt es sich um einen durchsichtigen und bedingt gasdurchlässigen Polyesterfilm aus Polyethylenterephthalat (PET), welcher sich durch seine hohe Zugfestigkeit und plastische Stabilität auszeichnet. Der Einsatzbereich bezüglich der Temperaturstabilität erstreckt sich von -70 bis 150° C, bei einem Schmelzpunkt von 235 - 260° C, je nach Beschichtung der Folie. Die Summenformel von PET lautet  $C_{10}H_8O_4$  und beinhaltet einen Benzolring ( $C_6H_6$ ).

Unter Verwendung der PET-Folie als Detektorfenster, muss aus Mangel an Stabilität bei einem möglichen Überdruck von 1000 mbar, das System mit einem Vakuum in der Messkammer betrieben werden. Der Einsatz kann also nur erfolgen, wenn ein Druckausgleich bezüglich des Detektorvakuum gewährleistet ist. Zusätzlich bietet die Folie dann einen Schutz gegen Verunreinigungen / Kontaminationen am tiefkalten Detektorkristall, hervorgerufen durch eine Kondensation an seiner Oberfläche.

Für die nachfolgenden praktischen Untersuchungen wurde nur auf das 25,4  $\mu\text{m}$  Beryllium-Fenster zurückgegriffen, so dass in der Zukunft noch Forschungsbedarf bei der Variation der Detektorfenster besteht.

Die in Abbildung 4.17 dargestellten Kurven der Intensitätsverhältnisse sind auf Grundlage der Gleichung 4.15 erstellt worden und berücksichtigen die Gesamt-Massenschwächung bezogen auf die Fluoreszenzenenergien im Bereich von 0,1 bis 10,0 keV. Die Fluoreszenzstrahlung wird beim Durchgang durch das Detektorfenster und die Analysenatmosphäre abgeschwächt, wobei es zu einem messbaren Impulsverlust [cps] kommt. Von den durchschnittlich angenommenen 100.000 Impulsen erreichen den Detektor infolge der Absorption, je nach Fluoreszenzenenergie nur verringerte Impulsraten.

Ein gesicherter Element-Nachweis unter Standardatmosphäre (Luft, 20° C) gelingt nur bei Aluminium (Al,  $K_\alpha = 1,4867$  keV) oder für Magnesium (Mg,  $K_\alpha = 1,2536$  keV),

hierfür liegt das Intensitätsverhältnis bei  $3,0 \cdot 10^{-6}$ . Analog hierzu stellen sämtliche Schnittpunkte der Kurven mit dieser Waagerechten, unter den erklärten Bedingungen, eine mögliche Verschiebung des Nachweises von niederenergetischen Elementen zu kleiner werdenden Energien hin, dar. So ist ein Nachweis unter Vakuum, bei einem Detektorfenster mit einer Dicke von  $25,4 \mu\text{m}$  Beryllium, bis zu einer Energie von ca.  $0,6 \text{ keV}$  (Fluor  $Z = 9$ ,  $K_{\alpha} = 0,6768 \text{ keV}$ ) scheinbar möglich. Wird nun die Dicke des Berylliumfensters durch einen Austausch auf  $7,5 \mu\text{m}$  reduziert, so scheint der Nachweis einer Fluoreszenzenergie von ca.  $0,4 \text{ keV}$  (Stickstoff  $Z = 7$ ,  $K_{\alpha} = 0,3924 \text{ keV}$ ), bei ansonsten gleichen Rahmenbedingungen, möglich. Bei einer vollkommenen Entfernung des Detektorfensters scheint ein ungehinderter Nachweis bis hin zu  $0,1 \text{ keV}$  möglich, welches dann der Detektion von Beryllium ( $\text{Be } Z = 4$ ,  $K_{\alpha} = 0,1833 \text{ keV}$ ) gleichkommen würde.

Der Einsatz eines  $1,5 \mu\text{m}$  „Mylar“-Fensters würde den Nachweis von Beryllium ( $\text{Be}$ ,  $K_{\alpha} = 0,1833 \text{ keV}$ ) nicht verhindern, da das Intensitätsverhältnis nicht unter  $3,0 \cdot 10^{-6}$  fällt. Darüber hinaus wird auch deutlich, dass der Austausch einer Helium-Analysenatmosphäre gegen Vakuum keine großen Verbesserungen bringen kann, da die beiden Kurven dicht nebeneinander liegen. Eine Verbesserung liegt durchschnittlich bei weniger als  $0,02 \text{ keV}$ , welches vom Vielkanalanalysator (MCA) nicht mehr aufgelöst werden kann und damit keinen erkennbaren Nutzen bringt. Höhere Vakuumdrücke liegen dann dementsprechend bei verringerter Molmasse zeichentechnisch, zwischen der Kurve von Luft und der von Vakuum.

Der größte Gewinn ist eindeutig aus dem Austausch des Berylliumfensters zu erzielen, da es hierbei um eine durchschnittliche Verschiebung der nachweisbaren Elementenergien von bis zu  $0,2 \text{ keV}$  kommt, welches in diesen Energiebereichen einer Nachweisverschiebung von 1 - 2 Ordnungszahlen gleich kommt.

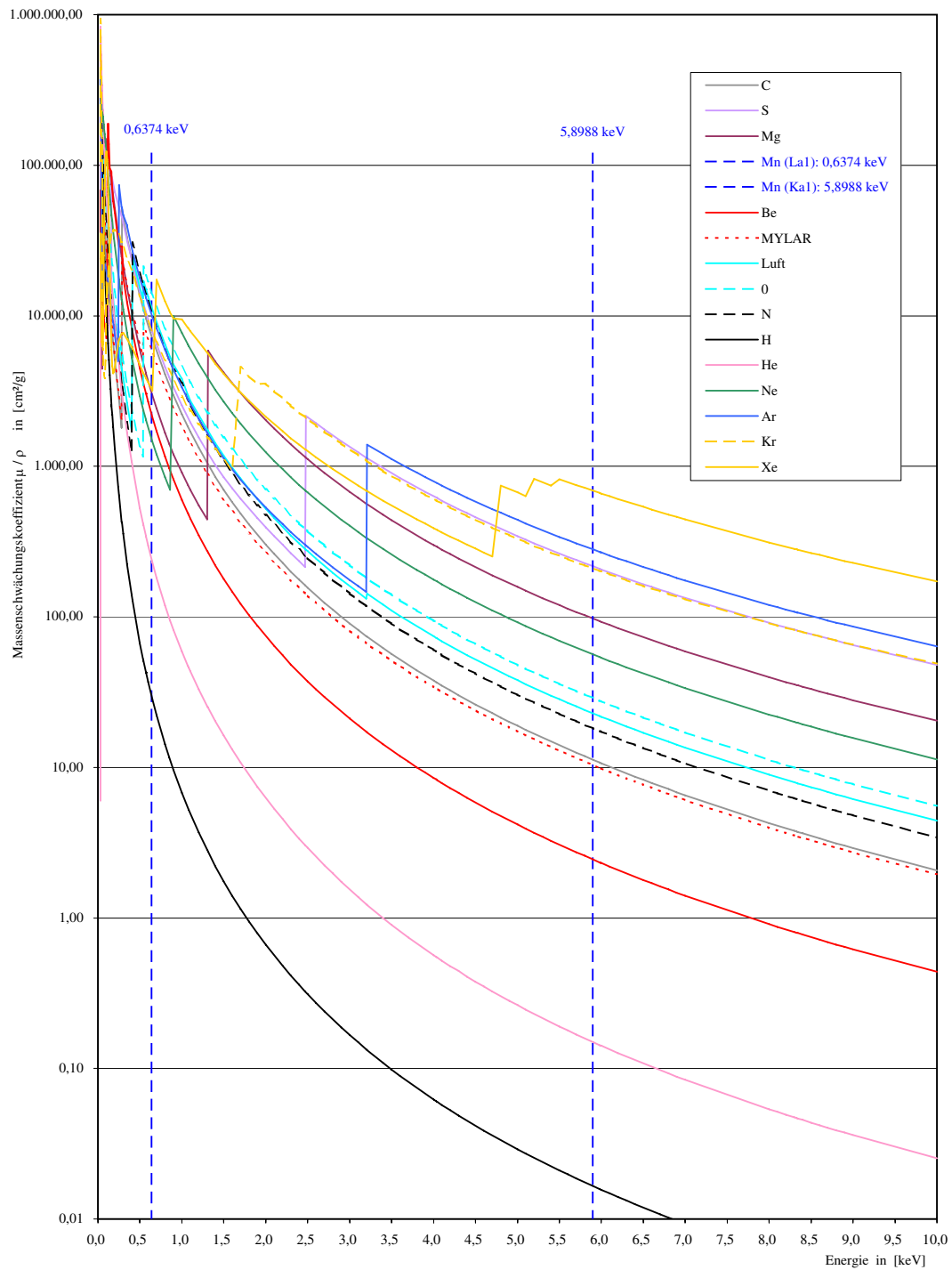


Abbildung 4.15: Massenschwächungskoeffizienten für verschiedene Elemente (0 - 10 keV)

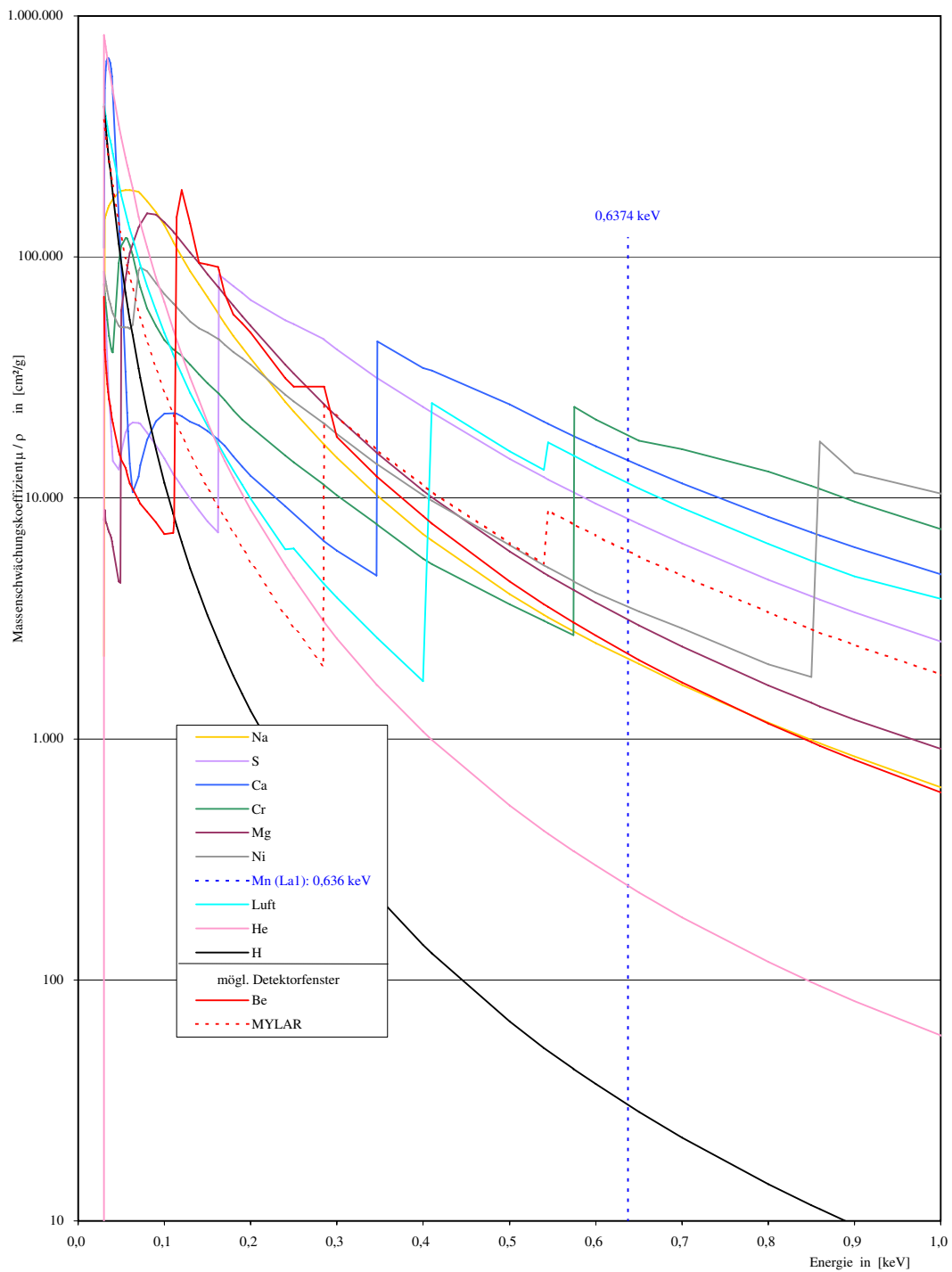


Abbildung 4.16: Massenschwächungskoeffizienten für verschiedene Elemente (0 - 1 keV)

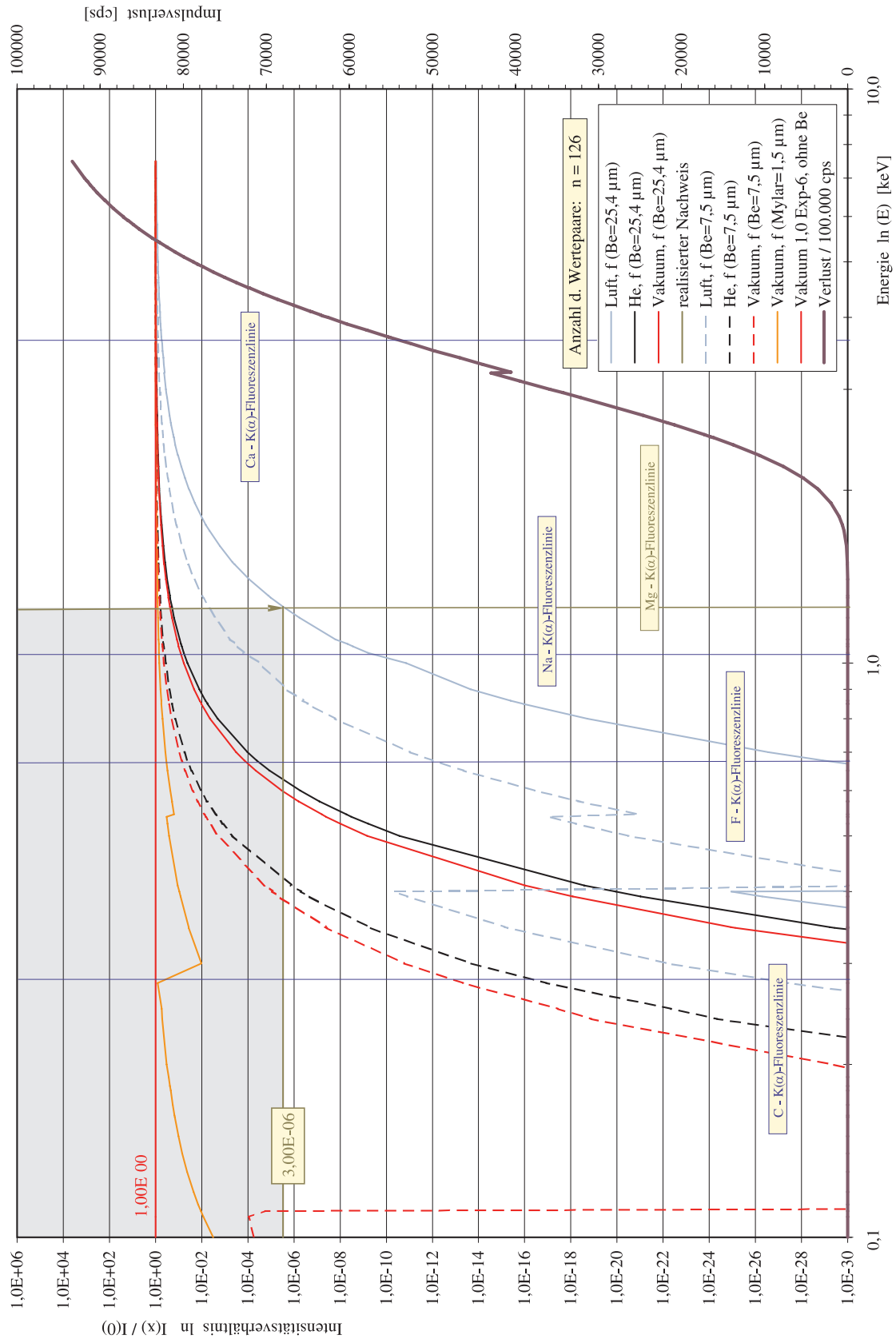


Abbildung 4.17: Intensitätsverhältnisse bei Massenschwächung für verschiedene Elemente (0,1 - 10 keV) / theoretische Betrachtung



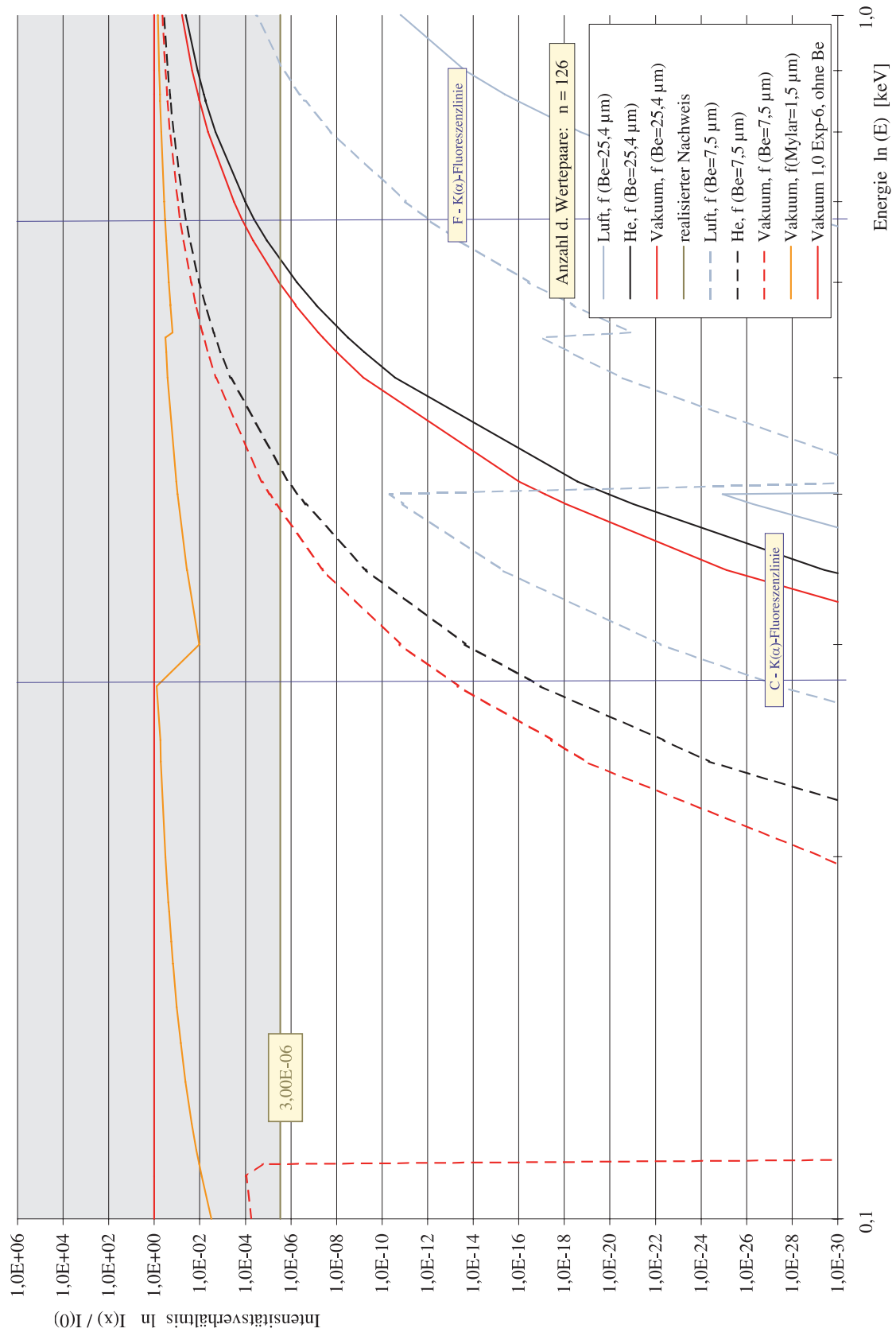


Abbildung 4.18: Intensitätsverhältnisse bei Massenschwächung für verschiedene Elemente (0,1 - 1,0 keV) / theoretische Betrachtung

# 5 Maßnahmen zur Reduktion spektraler Störeinflüsse

## 5.1 Polarisation

Die Polarisation ist eine Maßnahme zur Untergrundunterdrückung die generell, sowohl bei der Anregung mit einer Röntgenröhre, als auch bei der Anregung mit radioaktiven Strahlern angewandt werden kann.

Wird zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung eine Röntgenröhre verwendet, so kann man folgende zwei Bereiche des Röntgenspektrums unterscheiden. Zum einen das kontinuierliche Spektrum, hervorgerufen durch die erzeugte Bremsstrahlung und zum anderen das Linienspektrum, hervorgerufen durch das verwendete Anodenmaterial.

Eine Verbesserung der Analyseergebnisse erzielt man durch eine Unterdrückung der kontinuierlichen Strahlung sowohl der Anode, als auch den von der Probe hervorgerufenen Anteil. Hierzu wird die Röntgenröhre, das Polarisationstarget, die Probe und der Detektor jeweils unter einem Winkel von  $90^\circ$  gegeneinander verdreht positioniert. Durch diesen Richtungswechsel, bedingt durch die in kartesischer Geometrie angeordneten Bauteile, kommt es nun zu einer Polarisation der Röntgenstrahlen. Wichtig ist hierbei, dass das Polarisationstarget, die Probe und der Detektor auf einer Polarisationsebene liegen. Dies führt zu einer Reduktion des Untergrundes, wobei sich die Nachweisgrenze (Signal-/Untergrund-Verhältnis) der Analysepeaks verbessert. Die einzelnen Peaks treten klarer aus dem Untergrund hervor und werden nicht mehr vom hohen Untergrund verschluckt (siehe Abbildung 5.1 auf Seite 61).

Eine Polarisation ist allerdings nur bei leichten Analyse-Elementen der Probe von Vorteil, da diese auch eine starke Streuung der anregenden Röntgenstrahlung erzeugen, die mit Hilfe der Polarisation unterdrückt werden kann. Schwere Analyse-Elemente hingegen erzeugen keine nennenswerte Streuung, so dass hier eine Polarisation zu keiner Verbesserung führt. Das charakteristische Linienspektrum der Röntgen-Anregungsstrahlung bleibt aber dennoch erhalten, da es sich hier um die „Linien“ des Materials der Anode der Röntgenröhre handelt. Vorzugsweise werden für das Polarisationstarget die Mate-

rialien Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Rhodium (Rh), Molybdän (Mo), Palladium (Pd) und Silber (Ag) verwendet, in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Probenmaterial.

Eine Polarisierung ist allerdings nur empfehlenswert bei einem Spektrum, welches durch seinen hohen Untergrund ohnehin auffällig ist. Dies bedeutet, dass bei Spektren mit einem niedrigen Untergrund auf eine Polarisierung verzichtet werden kann, da eine Polarisierung immer mit einem Intensitätsverlust verbunden ist.

Dies ist besonders bei einer Anregung mit radioaktiven Strahlern von Bedeutung, wenn diese häufig gewechselt werden müssen, um eine optimale Anregung zu gewährleisten. Aus Strahlenschutzgründen ist es deshalb ratsam, nur Strahler mit einer geringen Aktivität einzusetzen. Von Vorteil kann in diesem Fall die „Geometrische Unterdrückung“ sein, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

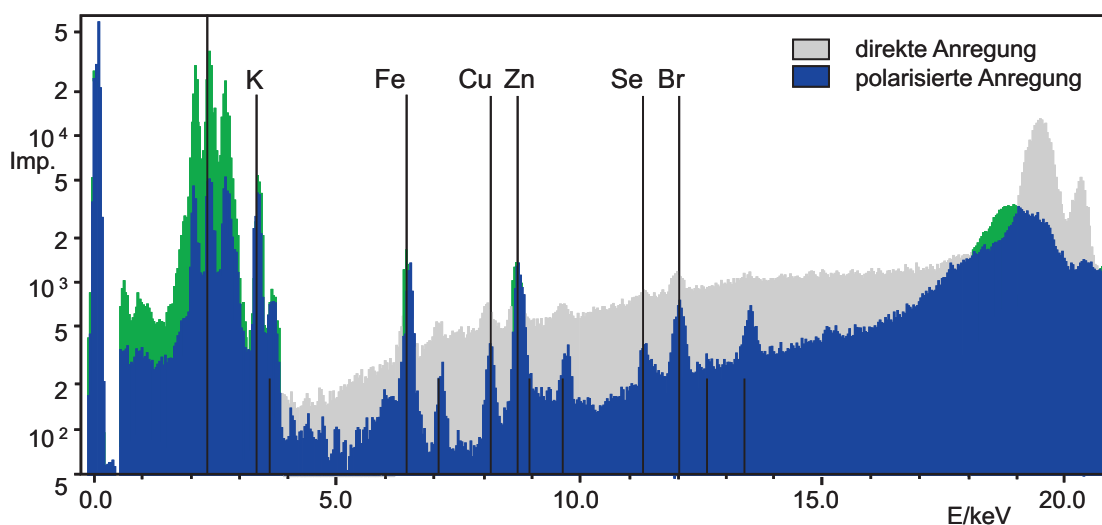


Abbildung 5.1: Referenzspektrum (BCR-186) mit direkter und polarisierter Anregung [15]

## 5.2 Geometrische Untergrundunterdrückung

Unter einer geometrischen Unterdrückung kann man die geschickte Anordnung von Target, Quelle und Detektor bezeichnen, die als Ergebnis eine geringere effektive (d.h. registrierte) Streuung zulässt. Hauptgründe für die Streuung sind die leichten Elemente einer Probe, wobei hingegen schwere Elemente wie Metall-Legierungen fast keine Streuung verursachen. Das in Abbildung 5.2 dargestellte Spektrum einer geometrischen Untergrundunterdrückung zeigt am Beispiel von Fe 55, dass durch den Einsatz einer Ringquelle und durch Einhaltung eines optimalen Anregungsabstandes, das Signal-/Untergrund-

Verhältnis im vorliegenden Spektrum noch günstiger ist, als durch eine Polarisierung hervorgerufen werden kann.

Quelleneignung: Unterschiedlicher Untergrundeinfluss durch eine sinnvolle Quelleauswahl

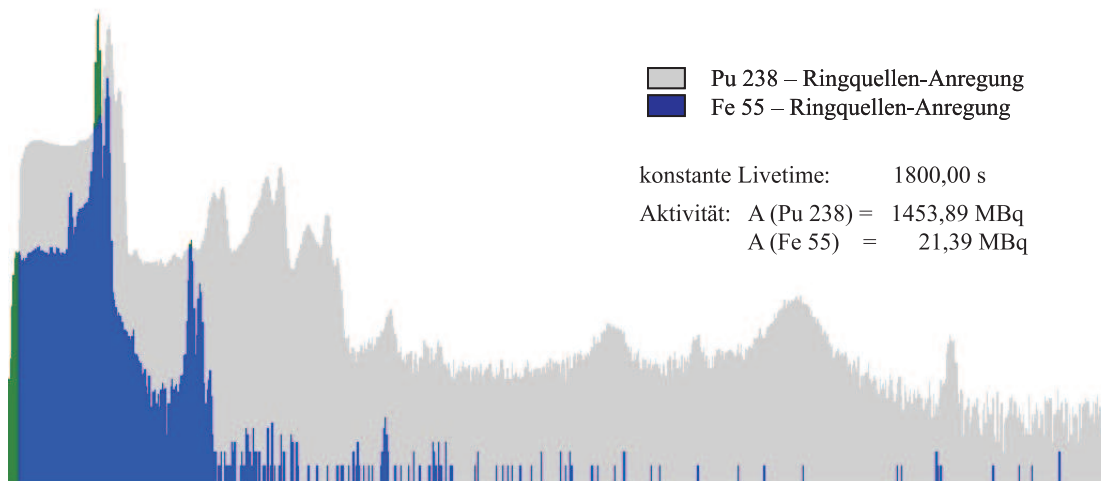


Abbildung 5.2: Untergrundunterdrückung bei einer Fe 55 - Quelle

## 5.3 Sekundärtargets

Neben der oben erwähnten Polarisierung werden in der Röntgenfluoreszenz verbreitet Sekundärtargets eingesetzt, die eine monochromatische Anregungsstrahlung, frei von hohen, störenden Untergrund-Erscheinungen, erzeugen sollen. Hierfür sind typischerweise Molybdän- und Cobalt-Targets im Einsatz, die eine Anregungsenergie von 17,48 keV und 6,93 keV als Fluoreszenzstrahlung erzeugen. Bei einigen Meßsystemen gehören auch Aluminiumoxid-Targets  $Al_2O_3$  mit einer Anregungsenergie von 1,49 keV zur Standardausstattung. Hierbei handelt es sich um eine extrem verschleißfreie Keramik aus dem Mineral Korund (Tonerde  $\rightarrow$  Edelsteine: Rubine, Sapphire). Mit einem solchen Sekundärtarget ist eine Analyse der Elemente Silicium bis Fluor (Ordnungszahlen  $Z = 14$  bis 9) ohne weiteres möglich.

Entscheidend hierfür ist allerdings ein extrem dünnes Detektorfenster, im Bereich von 7,5 bis 8,0  $\mu m$ , gegenüber einem Standard-Be-Fenster von 25,0  $\mu m$  bis hin zu 12,5  $\mu m$ . Entscheidend für die Dicke des Beryllium-Fensters ist der aktive Durchmesser, der mit zunehmender Dicke des Fensters, bedingt durch die Statik größer ausfallen kann. Demzufolge gibt es ein Optimum für die Effizienz des Detektors. Durchmesser und Dicke des Detektorfensters müssen vom Hersteller von Fall zu Fall auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden.

Der Einsatz von Sekundärtargets ist besonders interessant, wenn eine Anregung nahe der Absorptionskante des relevanten Elementes erfolgen soll, damit die Fluoreszenzausbeute maximal wird. Demzufolge ist die Absenkung der Nachweisgrenzen maßgeblich von der Wahl des Sekundärtargets abhängig.

Al-Target:	Mg, Na, F - Analyse
Ti-Target:	K, Cl, S, P, Si, Al - Analyse
Cu-Target:	Cr, Co - Analyse
Mo-Target:	Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr - Analyse
Sn-Target:	Rb, Sr, Zr - Analyse

Der Einsatz von Sekundärtargets setzt darüber hinaus eine hohe Leistung der Röntgenröhre, bei der herkömmlichen EDRFA, oder eine hohe Aktivität des Radionuklids bei der RN-EDRFA voraus, da durch das Target eine deutliche Intensitätsschwächung der Anregungsstrahlung erfolgt.

Um Kosten für die Röntgenröhre, bzw. für eine radioaktive Quelle hoher Aktivität zu sparen, werden neben den Sekundärtargets auch dünne Filter verwendet, die in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und Probe eingesetzt werden. Diese Filter, mit einer Dicke von ca. 5 - 400  $\mu\text{m}$ , erzeugen eine quasi monochromatische Strahlung. Für die Analyse leichter Elemente ( $Z < 26$ ) ist der Einsatz von Filtern, bedingt durch ihre partielle Wirkung allerdings problematisch, weil hierdurch die Möglichkeit der Simultanmessung von mehreren Elementen verloren geht; ein Sekundärtarget ist hier dann überlegen.

## 5.4 Ringquellenanordnung

Hohe Aktivitäten in Verbindung mit Sekundärtargets sind zum einen sehr kostspielig und zum anderen kontraproduktiv in Hinsicht auf Pile up - Peaks und einem niedrigen Shelf-Untergrund (s. hierzu Abb. 6.5 auf Seite 80). Hierbei sind die Gesichtspunkte des Strahlenschutzes für den Betreiber noch nicht einmal berücksichtigt, welche aber im nachfolgenden Abschnitt näher betrachtet werden sollen.

Dabei ist sicher zu stellen, dass Maßnahmen getroffen werden, die zu einer Dosisreduzierung führen. Dies ist laut Strahlenschutzverordnung zwingend erforderlich und kann durch eine gezielte Kombination aus geeigneter Abschirmung, günstig gewählter Arbeitszeit und Abstand zum radioaktiven Präparat erreicht werden. Denn der Teilchenfluss

nimmt mit dem Quadrat der Entfernung von einer Punktquelle ab; analog dazu nimmt auch die Energiedosisleistung  $\dot{D}$  ab. Hierzu gehört auch die Einhaltung eines strikten Rauch-, Trink- und Essverbotes in Räumen, die der Strahlenschutzverordnung unterliegen, um die Gefahr einer Inkorporation auszuschließen.

Eine Gefährdung für menschliches Gewebe tritt allerdings nur dann auf, wenn es zu einer Wechselwirkung zwischen radioaktiver Strahlung und Materie kommt. Dies wird durch die Energiedosis  $D$  ausgedrückt, bei der die von der Materie absorbierte Strahlungsenergie pro Masse der Materie berechnet wird. Die Energiedosis ist allerdings nicht ausreichend für die Beurteilung der Gefährlichkeit von Strahlung, deshalb wurde die Äquivalentdosis  $H$  eingeführt. Sie berücksichtigt den biologischen Effekt, der von der Dichte der Ionisation abhängig ist. Das bedeutet, dass gleiche Äquivalentdosen auch gleiche biologische Schäden / Wirkungen hervorrufen. Diese Schäden können dann allerdings von unterschiedlichen Strahlungsarten, mit unterschiedlicher Energie hervorgerufen werden, denn die Äquivalentdosis enthält einen Bewertungsfaktor  $q$ , der sich aus einem Qualitätsfaktor  $Q$  und einem modifizierenden Faktor  $N$  zusammensetzt. Der Qualitätsfaktor befasst sich mit der Strahlenart (Teilchen- oder elektromagnetische Strahlung) und der modifizierende Faktor erfasst die räumlich-zeitliche Verteilung und wird von der zuständigen Behörde in der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) festgelegt, die grob gesehen eine Unterscheidung zwischen „Innerer Bestrahlung“ ( $N \neq 1$ ) und „Äußerer Bestrahlung“ ( $N=1$ ) macht. Hierbei ist die „Innere Bestrahlung“, bedingt durch die Nähe zu lebenswichtigen Organen, die weitaus gefährlichere Variante.

Beim Einsatz von ausschließlich geschlossenen radioaktiven Quellen, kann über die Zeit betrachtet, dementsprechend die Energiedosisleistung  $\dot{D}$  [W/kg] gleich der Äquivalentdosisleistung  $\dot{H}$  [W/kg] gesetzt werden. Entscheidend hinsichtlich der Einschätzung der Gefährlichkeit von radioaktiven Quellen ist neben der Höhe der Aktivität auch die der Energie der abgegebenen Strahlung. Wie in Tabelle 3.2 (Seite 19) schon aufgeführt, bieten sich bestimmte Quellen zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung an. Zur Analyse der Messreihen konnten auf eine Fe 55- und auf eine PU 238-Ringquelle zurückgegriffen werden, die einen Anregungs-Energiebereich von 1 - 15 keV abdecken können.

Die Fe 55-Quelle weist eine Anfangsaktivität von 50 MBq (2003), bei einer Halbwertszeit von 1001,0 Tagen auf, dies bedeutet, dass bereits nach rund 19,2 Jahren, entsprechend 7 Halbwertszeiten (HWZ) keine messtechnisch brauchbare Aktivität (0,389545 MBq) mehr vorliegt. Die häufigste Energie dieser Quelle ist zu 24,9 % die Mangan (Mn)  $K_\alpha$  - Linie mit 5,89 keV, gefolgt von der (Mn)  $K_\beta$  - Linie mit 6,49 keV zu 3,4 % und der (Mn) L-Linie mit 0,60 keV (0,56 %). Eine Abschirmung muss nun auf der Grundlage dieser

Daten getroffen werden und kann durch ein dünnes Stahlblech (z. B. eine Blechdose), oder 0,5 cm Plexiglas (PMMA) realisiert werden. Nach 3 Jahren beträgt die aktuelle Aktivität nunmehr zwischen 23,652751 und 20,880957 MBq, dies entspricht in etwa 42 - 47 % der Anfangsaktivität.

Die zweite Ringquelle (Pu 238) weist eine Anfangsaktivität von 1850 MBq (1976), bei einer Halbwertszeit von  $3,203 \cdot 10^4$  Tagen auf und verfügt nach 30 Jahren immer noch über eine fast konstante Aktivität von 1458,5 MBq, über das aktuelle Jahr gesehen. Die Energieverteilung dieser Quelle beinhaltet 8 unterschiedliche Energien, von der Uran (U)  $L_\beta$  - Linie mit 17,06 keV (5,2 %), der (U)  $L_\alpha$  - Linie mit 13,60 keV (4,2 %), der (U)  $L_\gamma$  - Linie mit 20,30 keV (1,15 %) bis hin zur direkten Pu 238-Linie mit 152,72 keV, mit allerdings einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit von 0,000937 %. Die Abschirmung dieser Quelle muss aber auf Grundlage dieser 152,72 keV erfolgen und kann deshalb nur mit 4 - 5 cm Blei realisiert werden. Erst nach 614,3 Jahren (7 HWZ) ist die Aktivität auf eine moderate Größe von 14,394443 MBq gesunken.

Generell ist anzumerken, dass die handelsüblichen Ringquellen von drei Seiten gekapselt sind und an diesen Stellen einen optimalen Strahlenschutz bieten (näheres dazu im Kapitel 8.1 auf Seite 97).

Die Vorteile einer Ringquellenanordnung, hinsichtlich der oben angemerkten Gesichtspunkte der RN-EDRFA, sind eindeutig in ihrer einfachen geometrischen Anordnung zwischen Quelle, Analysen-Target und Detektor zu sehen. Hierbei kann auf eine aufwendige Anordnung einer kartesischen Geometrie (relativ lange Strahlenwege) zu Gunsten kürzester Entfernungen verzichtet werden. Damit wird die Schwächung der Fluoreszenzstrahlung durch die Analyseatmosphäre zwischen Quelle, Probe und Detektor stark reduziert, welches sich bei der Messwerterfassung von Elementlinien kleiner Ordnungszahlen positiv bemerkbar macht. Daraus folgt, dass eine Analyse der Elemente Aluminium (Al) mit einer Fluoreszenzenergie von 1,4867 keV, Magnesium (Mg) mit 1,2536 keV und unter Umständen auch Natrium (Na) mit einer Energie von 1,0410 keV bezogen auf die  $K_\alpha$  - Linien, unter Standardatmosphäre mit einer geeigneten Anregungsquelle möglich erscheint.

Wie in Abbildung 5.3 auf Seite 66 ersichtlich ist, ergeben sich äußerst günstige Winkel zwischen Anregungsstrahlung und Fluoreszenzstrahlung. Da die möglichen Streuwinkel der Strahlung durch die Geometrie der Geräteanordnung vorgegeben sind und damit die Energieverschiebung für die Compton-Streuung nach Gleichung 6.14 auf Seite 75 berechnet werden können. Dies bedeutet, dass Störeinflüsse wegen der Compton-Streuung nicht zu erwarten sind.

Anhand der in Abbildung 5.3 dargestellten Skizze über die Wechselwirkungen der Anre-

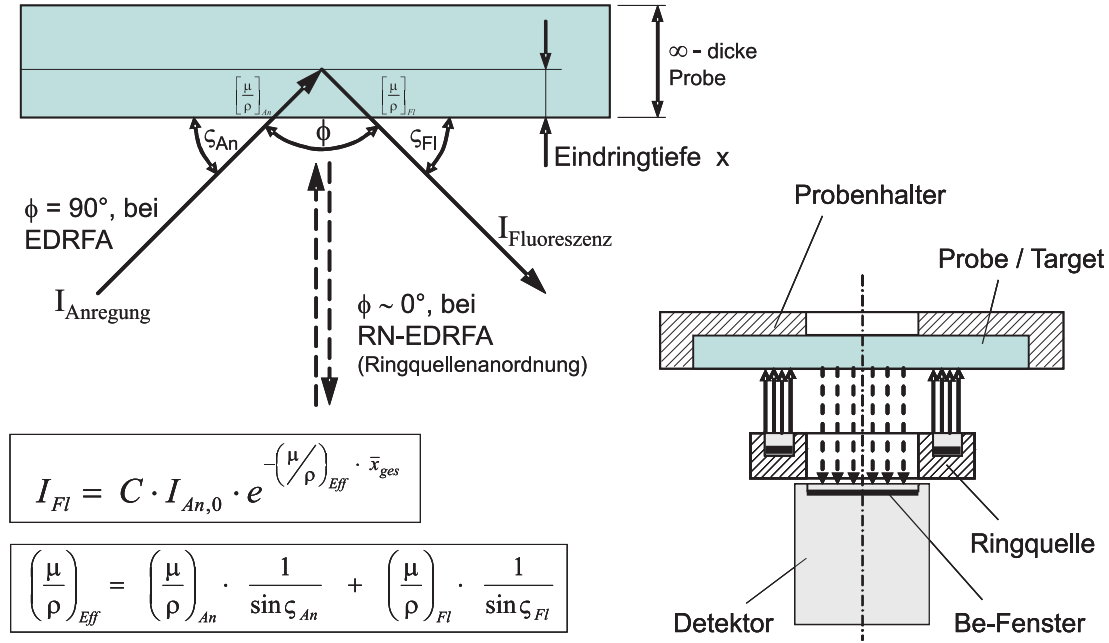


Abbildung 5.3: Ringquellenanordnung beim Einsatz von Radionukliden (RN) als Strahlenquelle

gungsstrahlung und der Fluoreszenzstrahlung wird deutlich, dass der günstigste Fall der Konstellation zwischen der einfallenden und ausfallenden Strahlung dann gegeben ist, wenn der Streuwinkel  $\phi$  nahezu Null wird. Dementsprechend nehmen der Einfallswinkel ( $\zeta_{An}$ ) der anregenden Strahlung und der Ausfallswinkel ( $\zeta_{Fl}$ ) der Fluoreszenzstrahlung beide den Wert  $90^\circ$  an. Für den Massenabsorptionskoeffizienten  $-(\mu/\rho)_{Eff}$  des Proben-elementes ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Eff} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{An} \cdot \frac{1}{\sin \zeta_{An}} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Fl} \cdot \frac{1}{\sin \zeta_{Fl}} \quad (5.1)$$

Unter dem oben erwähnten Winkel von  $90^\circ$  vereinfacht sich die Formel 5.1 zu folgendem Ausdruck:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Eff} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{An} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Fl} \quad (5.2)$$

Die einfallende Anregungsstrahlung mit der Intensität  $I_{An,0}$  erleidet beim Eindringen in das Analysen-Target bis zu einer Eindringtiefe  $x$  eine Abschwächung der Intensität durch Absorption in der Element-Matrix. Stellvertretend hierfür steht der Massenabsorptionskoeffizient  $(\mu/\rho)_{An}$ .



Für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung der Intensität  $I_{Fl}$  gilt der gleiche Zusammenhang, der mit dem Massenschwächungskoeffizienten  $(\mu/\rho)_{Fl}$  beschrieben wird. Unter Berücksichtigung der Proportionalität zwischen der Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung kann man das exponentielle Schwächungsgesetz für die Intensitäten analog zu Gleichung 6.13 auf Seite 71 herleiten:

$$I_{Fl} = \text{const.} \cdot f(Z) \cdot I_{An,0} \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Eff} \cdot \bar{x}_{ges}} \quad (5.3)$$

Daraus folgt mit der Proportionalitätskonstanten  $C$  für jedes Element der Element-Matrix:

$$I_{Fl} = C \cdot I_{An,0} \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Eff} \cdot \bar{x}_{ges}} \quad (5.4)$$

Dementsprechend werden sämtliche Fluoreszenzennergien, die das Analysen-Target verlassen wollen, einem Absorptionsprozess in dem selbigen unterworfen, welches bei so genannten unendlich dicken Proben und den geringen Fluoreszenzennergien im Bereich von  $Z < 15$  zu einer starken Schwächung der Fluoreszenz-Linien führt. Demzufolge ist dies ein weiterer Effekt, der das Detektieren von Elementen kleiner Ordnungszahlen in einer Analysen-Matrix erschwert.

# 6 Beschreibung der auftretenden physikalischen Effekte

## 6.1 Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Hierbei kann es sich um Röntgen- oder Gammastrahlung handeln, welche in Wechselwirkung mit der Materie des Zieltargets treten können. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden zur Anregung ausschließlich Gammastrahler verwendet.

Ziel der Anregung ist die Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung, welche durch die Anregung von Elektronen auf den inneren Atomschalen, vornehmlich die K-, L- und M-Schale, erzeugt wird. Neben dieser gewollten Erscheinung kommt es auch - parallel dazu - zu ungewollten Effekten. Die häufigsten sind hierbei der Photoeffekt, der Comptoneffekt, die Paarbildung und der Augereffekt. Sämtliche oben genannten Effekte zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  des Targets und der Energie der auftreffenden Gammaquanten.

Trifft nun Gammastrahlung auf die Materie des Zieltargets, so erfährt sie eine Abschwächung nach dem exponentiellen Schwächungsgesetz.

$$n(x) = n(0) \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (6.1)$$

Der lineare Schwächungskoeffizient  $\mu$  wird auch als der makroskopische Wirkungsquerschnitt  $\Sigma$  bezeichnet, für ihn gilt:

$$\mu = \Sigma = N_a \cdot \sigma \quad (6.2)$$

mit:	$\Sigma$	makroskopischer Wirkungsquerschnitt	$[cm^{-1}]$
	$\sigma$	mikroskopischer Wirkungsquerschnitt	$[cm^2]$
	$N_a$	Anzahl der Atome je $cm^{-3}$	$[cm^{-3}]$

Die Atomdichte  $N_a$  ist eine stoffabhängige Größe und ergibt sich aus der Dichte der Elemente:

$$N_a = \frac{N_A \cdot \rho}{M} \quad (6.3)$$

mit:	$M$	Massenzahl des Elementes	$[g/mol]$
	$N_A$	Avogadro Zahl ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )	$[mol^{-1}]$
	$\rho$	Dichte des Elements	$[g/cm^3]$

Das Einsetzen der Gleichung 6.3 in Gleichung 6.2 liefert folgende Form:

$$\mu = \frac{N_A \cdot \rho \cdot \sigma}{M} \quad (6.4)$$

Bei homogenen Medien ist zu beachten, dass die Schwächung über der Fläche konstant ist; deshalb wird die Flächendichte  $\bar{x} = x \cdot \rho$  eingeführt. Damit wird das exponentielle Schwächungsgesetz in folgender Form geschrieben:

$$n(\bar{x}) = n(0) \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \bar{x}} \quad (6.5)$$

mit der nachfolgenden Gleichung 6.6 als Massenschwächungskoeffizienten, welcher für das Medium konstant ist.

$$\left( \frac{\mu}{\rho} \right) = \frac{N_A \cdot \sigma}{M} \quad (6.6)$$

Bei Übergang zu hintereinander liegenden, verschiedenen homogenen Medien lassen sich die Flächendichten addieren. Es gilt daher  $\bar{x}_{ges} = \sum \bar{x}_i$ . Damit bezieht sich der Ausdruck

$\bar{x}_{ges}$  auf die Gesamtflächendichte des Absorbers, welche sich durch den Versuchsaufbau Quelle-Target-Detektor ergibt.

$$\bar{x}_{ges} = \bar{x}_i + \bar{x}_{const.} \quad (6.7)$$

mit:	$\bar{x}_i$	Flächendichte der Probe	$[mg/cm^2]$
	$\bar{x}_j$	Fld. d. Analysenatmosphäre (Luft, Helium, Vakuum)	$[mg/cm^2]$
	$\bar{x}_{Fenster}$	Flächendichte des Detektorfensters (Beryllium)	$[mg/cm^2]$
	$\bar{x}_{const.}$	setzt sich zusammen aus: $\bar{x}_j + \bar{x}_{Fenster}$	$[mg/cm^2]$

$$\bar{x}_{ges} = \bar{x}_i + \bar{x}_j + \bar{x}_{Fenster} \quad (6.8)$$

Für das Absorptionsvermögen der Proben-Materie hat die Gesamtflächendichte keinen Einfluss, da sie nur einen „Konstantencharakter“ hat. Wird nun das exponentielle Schwächungsgesetz mit Gleichung (6.5) dargestellt, so erhält man:

$$n(\bar{x}_{ges}) = n(0) \cdot e^{-\frac{N_a \cdot \bar{x}_{ges} \cdot \sigma}{M}} \quad (6.9)$$

Wobei sich die oben dargestellte Herleitung auf ein einzelnes Atom bezieht. Da es sich bei den zu untersuchenden Targets um Atomverbände handelt, also auch Moleküle vorliegen können, muss eine Gesamtmassenzahl  $M_{ges}$  und ein Gesamtwirkungsquerschnitt  $\sigma_{ges}$  eingeführt werden. Dies hat zur Folge, dass der mikroskopische Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  als Summe der atomaren Einzelwirkungsquerschnitte dargestellt werden muss.

$$M_{ges} = \sum_i (M_i \cdot n_i) \quad (6.10)$$

$$\sigma_{ges} = \sum_i (\sigma_i \cdot n_i) \quad (6.11)$$

mit:	$M_i$	Molmasse des i-ten Elementes
	$n_i$	Anzahl der Atome des i-ten Elementes pro Molekül
	$\sigma_i$	Wirkungsquerschnitt des i-ten Elementes

Daraus folgt für den Massenschwächungskoeffizienten der Gesamtmatrix im Target aus Gleichung 6.6 folgende Gleichung:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ges} = \frac{N_A \cdot \sigma_{ges}}{M_{ges}} \quad (6.12)$$

Durch die Kombination der Gleichungen (6.5) und (6.12) erhält man dann das exponentielle Schwächungsgesetz in folgender allgemeingültiger Form:

$$n(\bar{x}_{ges}) = n(0) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ges} \cdot \bar{x}_{ges}} \quad (6.13)$$

Der Ausdruck  $-(\mu/\rho)_{ges}$  wird Gesamt-Massenschwächungskoeffizient genannt und fasst die Einzelprozesse der Strahlungsabschwächung in einem Target zusammen; darüber hinaus gibt er die Steigung der Schwächungskurve in halblogarithmischer Darstellung an.

Werden nun die theoretisch möglichen Wechselwirkungen der Materie mit elektromagnetischer Strahlung mit Hilfe von Versuchen überprüft, so können nachfolgend beschriebene, erweiterte Aussagen gemacht werden.

In der allgemeinen Betrachtung ist der Massenschwächungskoeffizient abhängig von der Energie (bzw. der Wellenlänge  $\lambda$ ) der Fluoreszenzstrahlung und vom Element, welches zu einer Abschwächung der Strahlung führt. Aufgrund von Photoeffekten und insbesondere durch die Anregung zur Fluoreszenz, kommt es zur Entstehung von Kanten im sonst stetigen Verlauf der Massenschwächung.

Diese Absorptionskanten sind bei einer Erhöhung der Strahlungsenergie der Photonen dadurch zu erklären, dass es zu einer schlagartigen Anregung der Elektronen auf einer inneren Schale (z.B. der K-Schale), verbunden mit einer Absorption von Photonen, kommt und dies den Absorptionskoeffizienten sprunghaft ansteigen lässt. Denn Photonen, deren Energie unterhalb der Absorptionskante liegt, haben eine zu geringe Energie,

um Elektronen auf eine höhere Schale anzuheben. Mit zunehmender Photonenenergie sinkt die Wahrscheinlichkeit für die Absorption in der jeweiligen Schale, bedingt durch einen sinkenden Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt, bzw. für die Fluoreszenz. Der Abstand der Absorptionskanten für ein bestimmtes Element ist ein indirekter Beweis für den energetischen Abstand der Atomschalen.

Für die einzelnen Atomschalen existiert folge dessen eine Feinstruktur der Absorptionskanten zu niedrigen Energien hin. Dies bedeutet, dass für die K-Schalen eine, für die L-Schalen drei und für die M-Schalen fünf Absorptionskanten, analog zur Nebenquantenzahl „ $l$ “, auch Bahndrehimpulsquantenzahl genannt, existieren. Zur Erläuterung der vorher genannten Gegebenheiten dient die nachfolgende Tabelle 6.1 auf Seite 72.

Schale	n	$l$	Orbital- typ	$m_l$	Anzahl der Orbitale	$m_s$	Anzahl der Quantenzustände	
K	1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2	8
		1	2p	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
M	3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2	18
		1	3p	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
		2	3d	-2 -1 0 +1 +2	5	$\pm 1/2$	10	

Tabelle 6.1: Quantenzustände des Wasserstoffatoms bis zur M-Schale [27]

Die effektive Anregung eines Target-Elements kann durch zu Hilfenahme der Lage der Absorptionskanten des Elementes sinnvoll bestimmt werden. Je dichter die Energie der anregenden Strahlung an der Absorptionskante des Elementes liegt, desto höher ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Wie in Abbildung 6.1 auf Seite 73 am Beispiel von Calcium dargestellt wurde, ergibt sich ein optimaler Bereich für eine hohe Fluoreszenz bei zwei bis drei Ordnungszahlen unterhalb der anregenden Primärstrahlung.

Es zeigt sich, dass bei einer wesentlich höheren Anregungsenergie als die der Absorptionskante sich kaum noch Wechselwirkungen mit der Analyselinie einstellen, also die Anregung schlechter wird.

In der einschlägigen Literatur wird allerdings beschrieben, dass mit einer primären Anregungsenergie, die unterhalb der Absorptionskante des Elementes liegt, keine Anregung mehr möglich ist.

Dies wird dadurch erklärt, dass die Energie für die Entfernung eines Elektrons aus der K-Schale nicht mehr ausreichend ist. Die Praxis zeigt aber, dass das so nicht zutreffend ist, denn unter den zu Grunde liegenden Versuchsbedingungen ist eine Anregung der K-Schalen der Elemente/Ordnungszahlen von  $Z = 27$  bis hin zu  $Z = 82$  und der L-

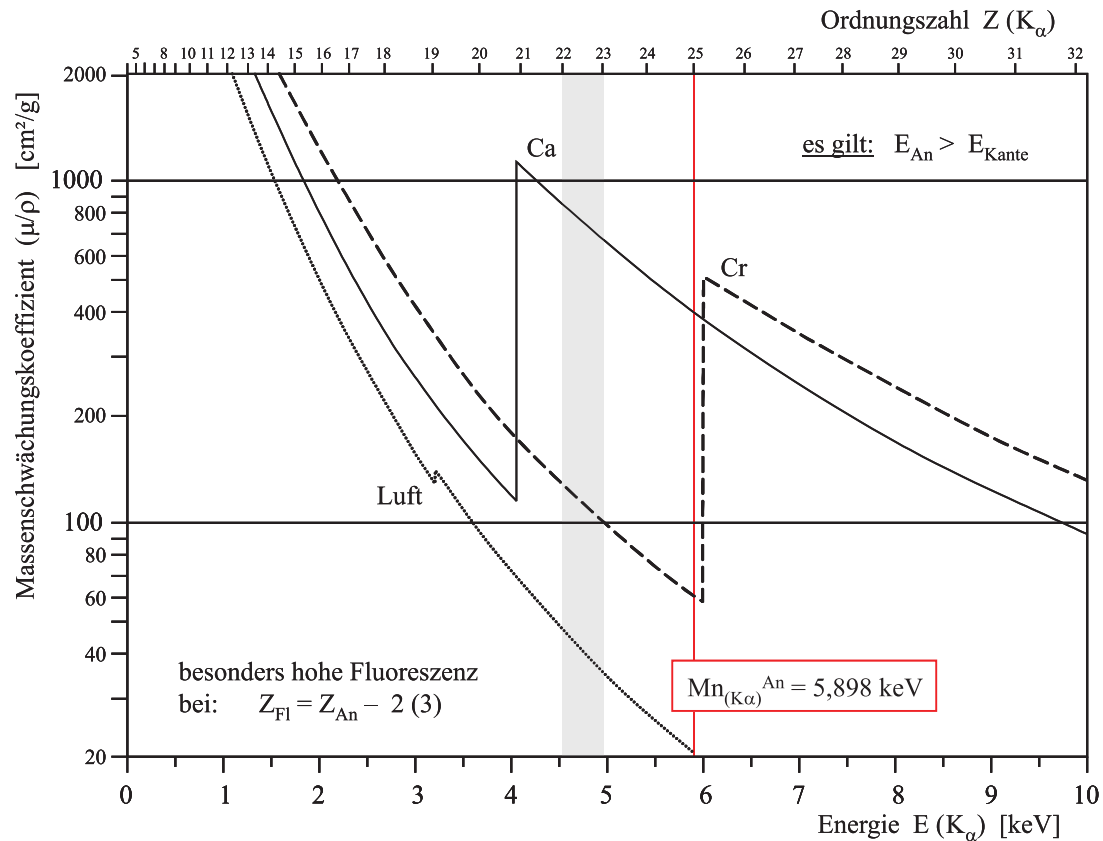


Abbildung 6.1: Absorptionskanteneinfluss bei der Anregung / EDRFA

Schalen der Elemente/Ordnungszahlen von  $Z = 66$  bis zu  $Z = 82$  mit einer Fe 55-Quelle bedingt möglich. Eine Erklärung dieses Phänomens ist der vorhandene Untergrund, welcher oberhalb der Absorptionskante anzutreffen ist. Die hier vom Detektor registrierte Kontinuum-Strahlung ist ausreichend für eine „Quasi-Anregung“ des betreffenden Elementes. Dies bedeutet, dass die Intensität der Fluoreszenzstrahlung für diese Anregungszustände bei weitem nicht den maximal möglichen Wert erreicht, aber zur Identifizierung der Analyselinien im unteren Energiebereich herangezogen werden kann. Dies wird durch koinzidierende Peaks im Analyse-Energiebereich notwendig (siehe Tabelle 14.1, Seite 206 im Anhang).

### 6.1.1 Paarbildung

Unter Paarbildung versteht man die Wechselwirkung energiereicher elektromagnetischer Strahlung mit Materie, welche vorzugsweise bei Elementen hoher Ordnungszahlen anzutreffen ist. Diese Wechselwirkung geschieht nur bei einer Quantenenergie, die größer als 1,022 MeV ist und damit die Erzeugung eines Elektron-Positron-Paares in Atomkern-

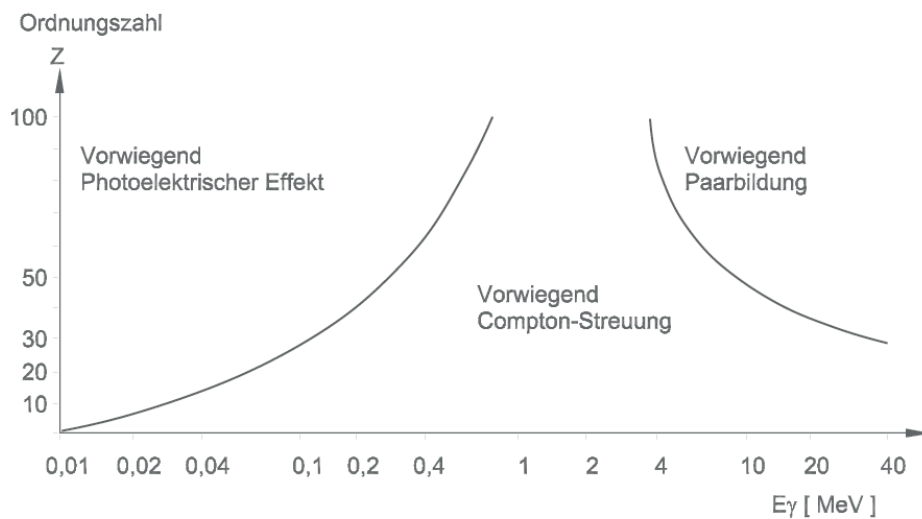


Abbildung 6.2: Relative Häufigkeit von atomaren Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Gamma-Energie und der Ordnungszahl [24]

Nähe ermöglicht. Die notwendige Energie entspricht wenigstens der doppelten Ruhemasse ( $m_e = 0,511 \text{ MeV}$ ) eines Elektrons. Mögliche überschüssige Quantenenergien verteilen sich gegebenenfalls auf das Elektron und das Positron als Bewegungsenergie, sollte aber eine Energie auftreten, die  $> 2,044 \text{ MeV}$  ist, so können auch zwei Teilchenpaare erzeugt werden. Die Bewegungsenergie des Positrons wird im Absorbermaterial schnell abgebaut, so dass sich das Teilchen mit einem Elektron nach kurzer Lebensdauer vereinigt und dabei in zwei Gammaquanten zerstrahlt. Hierbei erfolgt nach Einstein ( $E = m \cdot c^2$ ) eine Umwandlung von Materie in Energie von  $2 \cdot 0,511 \text{ MeV}$ .

### 6.1.2 Comptoneffekt

Der Comptoneffekt beschreibt die inkohärente Streuung elektromagnetischer Wellen (Photonen, speziell Röntgen- und Gammastrahlung) an freien, bzw. schwach gebundenen Elektronen, mit anschließender Wellenlängen-Änderung des gestreuten Photons. Dies bedeutet, dass es sich um eine Reaktion eines einfallenden Gamma - Quantes mit einem Elektron der Atomhülle handelt, unter Emittierung des Elektrons als freies Comptonelektron, sowie eines gestreuten Photons mit einer verminderten Energie. Dieser Energieverlust führt dann zu einer Vergrößerung der Wellenlänge.

Die Verminderung der Energie lässt sich mit Hilfe der folgenden Zahlenwertgleichung berechnen ( $E_0$  in [MeV]):



$$\Delta E = E_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 - 0,001957 \cdot E_0(1 - \cos\phi)} \right) \quad (6.14)$$

Hierbei ist  $\phi$  der Streuwinkel zwischen dem einfallendem und gestreutem Photon; die Energie ist also direkt abhängig vom Winkel der Streuung. Dieser ist allerdings durch die Geometrie des Versuchsaufbaues und des Detektors vorgegeben und beträgt bei der Ringquellen-Anordnung (s. Abb. 5.3 auf Seite 66) annähernd  $0^\circ$ .

Wenn der Cosinus von  $\phi = 0^\circ$  den Wert 1 hat, ergibt sich aus der obigen Formel auch ein  $\Delta E$  von Null, dies bedeutet, dass die Größenordnung der Ursprungsenergie  $E_0$  nahezu erhalten bleibt und nicht von der Compton-Wellenlängenverschiebung geschwächt wird. Somit ist ein Energieabbau mit dem Comptoneffekt nicht möglich.

Wie aus Abbildung 6.2 auf Seite 74 zu ersehen ist, nimmt der Anteil der Compton-Streuung mit abnehmender Ordnungszahl  $Z$  und steigender Strahlungs-Energie  $E_{\text{Gamma}}$  zu und wie aus Gleichung (6.14) hervorgeht, trägt ein steigender Streuwinkel ebenfalls hierzu bei.

### 6.1.3 Klassische Streuung

Unter diesem Begriff fällt die Rayleigh - Streuung, es handelt sich hierbei um einen elastischen Streuprozess, da es zu keiner Energieverschiebung bedingt durch eine Wechselwirkung mit der Atomhülle kommt. Das einfallende Photon wird lediglich unter einem bestimmten Winkel abgelenkt, man nennt dies auch kohärente Streustrahlung.

### 6.1.4 Photoeffekt

Dieser Effekt wird in der allgemeinen Darstellung auch „Lichtelektrischer - Effekt“ genannt, er beruht darauf, dass durch Licht, ultraviolette Strahlung oder Röntgenstrahlung Elektronen aus der Oberfläche von Körpern freigesetzt werden können, welche dann durch das Fließen eines Stromes nachgewiesen werden können. Hierbei erweist sich die Zahl der Photoelektronen streng proportional zur Lichtintensität.

Betrachtet man diesen Effekt aus einer radiometrischen Darstellung, so handelt es sich hierbei um einen Ionisationseffekt, bei dem ein Gamma - Quant ein Elektron aus der Atomhülle herausschlägt. Dieser Vorgang, der vorherrschend bei kleinen Quantenenergien und großen Ordnungszahlen stattfindet, führt zu einer völligen Energieabgabe seitens des Gamma - Quants und zu der Entstehung eines freien Photoelektrons in klassischer Form.

Kommt es allerdings zu einer Entfernung eines Elektrons auf einer der inneren Schalen (bevorzugt die K-Schale), so kann die entstandene Lücke durch ein Elektron aus höheren Schalen wieder aufgefüllt werden. Dies geschieht unter Aussendung einer charakteristischen elektromagnetischen Strahlung, der so genannten Fluoreszenz. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung (Röntgenstrahlung) kann man auch als einen Fingerabdruck der im Target enthaltenen Atome ansehen. Diese können anschließend das Wechselwirkungsmaterial verlassen oder weitere Photoeffekte durchführen.

Erst wenn durch Elektroneneinfang alle Schalen des Atoms wieder mit Elektronen besetzt sind, kommt dieser Prozess zum Stillstand und das Atom ist wieder elektrisch neutral.

### 6.1.5 Augereffekt

Der Augereffekt ist ein konkurrierender Effekt zur Fluoreszenz. Zunächst wird das Targetatom durch die Absorption eines Photons angeregt, unter Freisetzung eines Elektrons einer inneren Schale (meist K-Schale, siehe hierzu Abb. 6.4, S. 78). Die entstandene Lücke wird nun durch ein Elektron aus höheren Schalen wieder besetzt. Dies geschieht noch identisch zur Fluoreszenz, aber nun wird die freiwerdende Energie zur Abtrennung eines weiteren Elektrons, dem Auger-Elektron, vollständig verwendet. Es handelt sich um einen strahlungslosen Übergang und man kann den Augereffekt deshalb als einen Zweistufenprozess verstehen.

Die Auger - Elektronen besitzen, bedingt durch die zur Verfügung stehende niederenergetische Strahlung, nur eine geringe Reichweite, verbunden mit einer hohen lokalen Dosis. Wie aus Abbildung 6.3 auf Seite 77 hervorgeht, tritt dieser Effekt nur bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl auf und führt dort zu einer Reduzierung der Fluoreszenzausbeute. Sie ist zu verstehen, als das Verhältnis der emittierten Fluoreszenzquanten zu der Anzahl der in derselben Zeit erzeugten Elektronenlücken auf den betroffenen Schalen. Die Auger- und Fluoreszenz-Ausbeute für die K-Schale verhalten sich proportional zur Ordnungszahl  $Z^4$ , welches zu folgenden Gleichungen [7] für die Augerelektronen-Ausbeute:

$$Y_A = \frac{1}{1 + \beta Z^4} \quad (6.15)$$

und für die Röntgenfluoreszenz-Ausbeute führt:

$$Y_x = \frac{\beta Z^4}{1 + \beta Z^4} \quad (6.16)$$

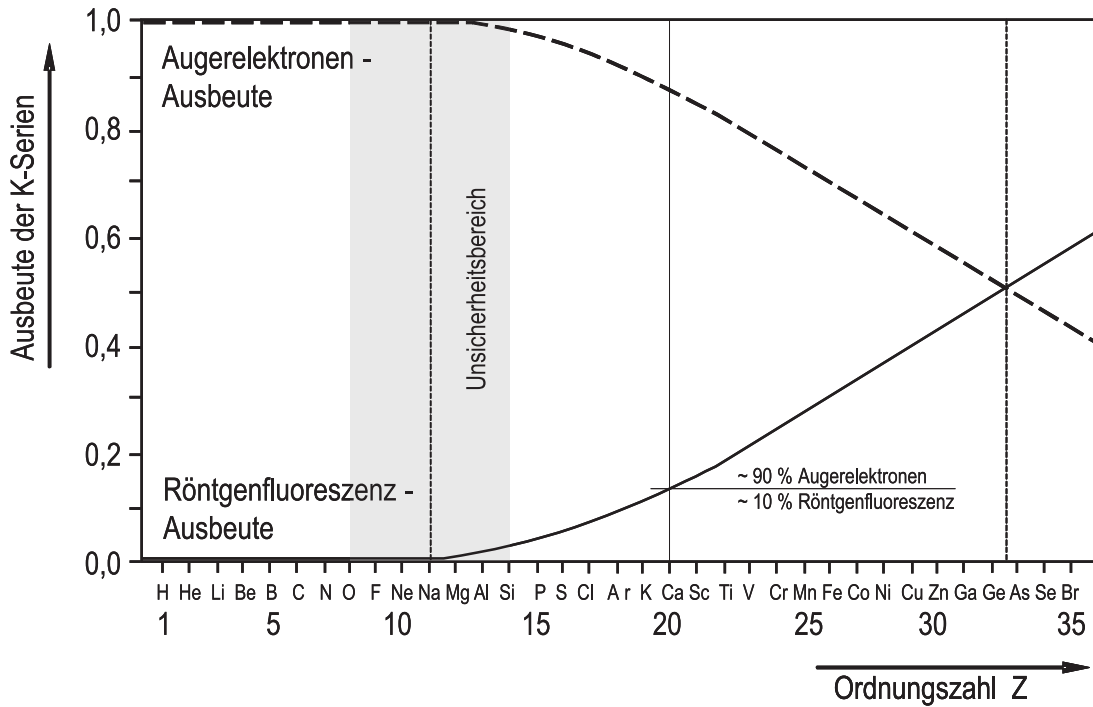


Abbildung 6.3: Theoretische Betrachtung der Auger-Elektronen-Ausbeute [7]

Der in den beiden Gleichungen (6.15) und (6.16) aufgeführte Parameter  $\beta$  muß gemäß den experimentellen Untersuchungen angepasst werden. Hierbei ist die Geometrie der Detektor-Target-Quellen-Anordnung von entscheidender Bedeutung.

Folgende halbempirische Gleichung (6.17) wurde laut K. Christmann [7] von E. H. S. Burhop [10] für die Augerelektronen-Ausbeute hergeleitet, diese Gleichung ist die physikalische Grundlage für die Darstellung der Ausbeuten in Abbildung 6.3:

$$Y_A(Z) = [1 + (3,4 \cdot 10^{-2} \cdot Z - 6,4 \cdot 10^{-2} - 1,03 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3)^4]^{-1} \quad (6.17)$$

Aus Abbildung 6.3 kann man erkennen, dass bei  $Z = 33$  ein Gleichgewicht zwischen Augerelektronen- und Röntgenfluoreszenz-Ausbeute besteht. Iterativ lässt sich hierfür ein  $\beta$  von  $8,432 \cdot 10^{-7}$  errechnen. Geringe Abweichungen von diesem errechneten Wert können zu einer maßgeblichen Verschiebung des Gleichgewichtspunktes in Richtung kleinerer Ordnungszahlen führen, wie in Tabelle 14.2 auf Seite 209 im Anhang einmal exemplarisch dargestellt ist. Dies hat zur Folge, dass auch für geringe Ordnungszahlen ein Nachweis für Elemente mit kleinen Fluoreszenzenergien prinzipiell möglich erscheint. Voraussetzung hierfür sind ein günstiger Versuchsaufbau und geeignete Maßnahmen zur

Reduktion spektraler Störeinflüsse.

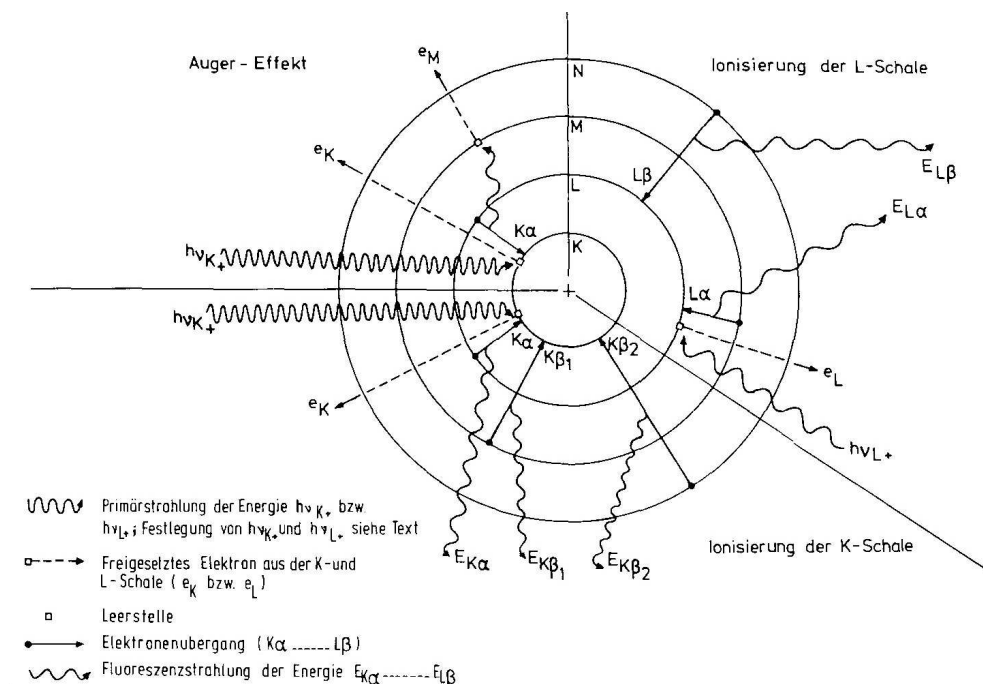


Abbildung 6.4: Mechanismen der niederenergetischen elektromagnetischen Anregung von Atomen / Auszug aus [2]

Dies kann einen Austausch der Analyse-Atmosphäre sinnvoll machen, um eine Verschiebung des Gleichgewichtspunktes zu erzielen. Hierfür bietet sich eine Schutzgasatmosphäre oder die Erzeugung eines Vakuums an. Beide Maßnahmen stellen sicher, dass die Fluoreszenzausbeute im unteren Energiebereich (kleine Ordnungszahlen,  $Z = 13 \dots 6$ ) in einer nachweisbaren Größenordnung vorliegt. Ansonsten dominiert in diesem Bereich ausschließlich der strahlungslose Augereffekt.

## 6.2 Elementanalytik der Röntgenfluoreszenz - Spektren

In der Röntgenfluoreszenz-Analytik sind speziell Analysebereiche unter 10 keV (entsprechend  $Z < 30$ ) und insbesondere Bereiche unter 2 keV (entsprechend  $Z < 14$ ) nur bedingt zu analysieren. Hier stoßen auch die modernsten Analysegeräte an ihre Grenzen und deshalb ist auf eine saubere Messwertaufnahme zu achten. Entscheidend ist hierbei der Vergleich zwischen Null(effekt)messungen und Messung mit einem Proben target, da nur so Elementpeaks erkannt werden können, die Bestandteil der Messapparatur sind,

oder durch diese hervorgerufen werden.

Im Gegensatz zur WDRFA werden die Spektren der EDRFA komplett als eine Einheit aufgenommen, wodurch die Analyse, bedingt durch den komplexen Untergrund erschwert wird. Resultierend hieraus gestaltet sich die Analyse zu einem schwierigen Unterfangen, hervorgerufen durch die gestreute Anregungsstrahlung und mögliche Signalverfälschungen im Detektor. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die Elementlinien in den beschriebenen Bereichen energetisch sehr dicht beieinander liegen und sich unter Umständen auch überlappen können, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich erscheint. Um dennoch brauchbare Analyseergebnisse zu erzielen, ist die Kenntnis über die Art und Auswirkung derartiger Effekte zwingend erforderlich. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden typische Störungen die durch SiLi-Detektoren hervorgerufen werden behandelt und mit Hilfe einer exemplarischen Messungen in Abbildung 6.5 auf Seite 80 dargestellt. In dieser Abbildung befindet sich das relevante Spektrum auf der niederenergetischen Seite, unterhalb von 7 keV; die Störungen treten hier erst oberhalb von 9 keV auf.

### **6.2.1 Shelf - Güte**

Für reproduzierbare Ergebnisse sind hinsichtlich der ermittelten Nettopeakfläche, bzw. der Elementkonzentration die Stabilität und die Höhe des Shelf-Untergrundes entscheidend. Sollte dieser eine zu hohe Impulsrate  $n$  [1/min] annehmen, so können darin potentielle Analysepeaks „verschluckt“ werden. Der Shelf-Untergrund (Sockel) erstreckt sich im Analysebereich zwischen Anregungsstrahlung (-Peak) und Nullpunktspeak und kann je nach Güte die Elementpeaks überlagern, so dass eine Identifizierung nicht mehr möglich ist. Bei einer möglichen fluktuativen Varianz dieses Sockels können die Ergebnisse unterschiedlich ausfallen, da der Vielkanalanalysator den Untergrund unterschiedlich bestimmt und somit die Nettopeakfläche stark variieren kann. Hervorgerufen wird diese Erscheinung durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Einzelprozessen im SiLi-Kristall, welches von der Stabilität der Feldspannung im Kristall und von der Reinheit des Kristalls abhängig ist. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung der registrierten Impulse im Vorverstärker und damit zu erhöhten Amplituden im Analog-Digital-Wandler (ADC), welches in Folge als eine höhere Energie gedeutet wird und letztendlich zu einer Erhöhung des Untergrundes führt.

In Abbildung 6.6 sind 3 Einzelmessungen des Shelf-Untergrundes in zeitlicher Abfolge von mehreren Wochen, bei einer einheitlichen „Livetime“ von 350 Sekunden dargestellt. In den abgebildeten 1,5 Monaten hat sich der Shelf-Untergrund (ca.  $10^3$  Impulse pro Minute) nicht verändert und kann deshalb während der Messwertaufnahme als stabil

angesehen werden.

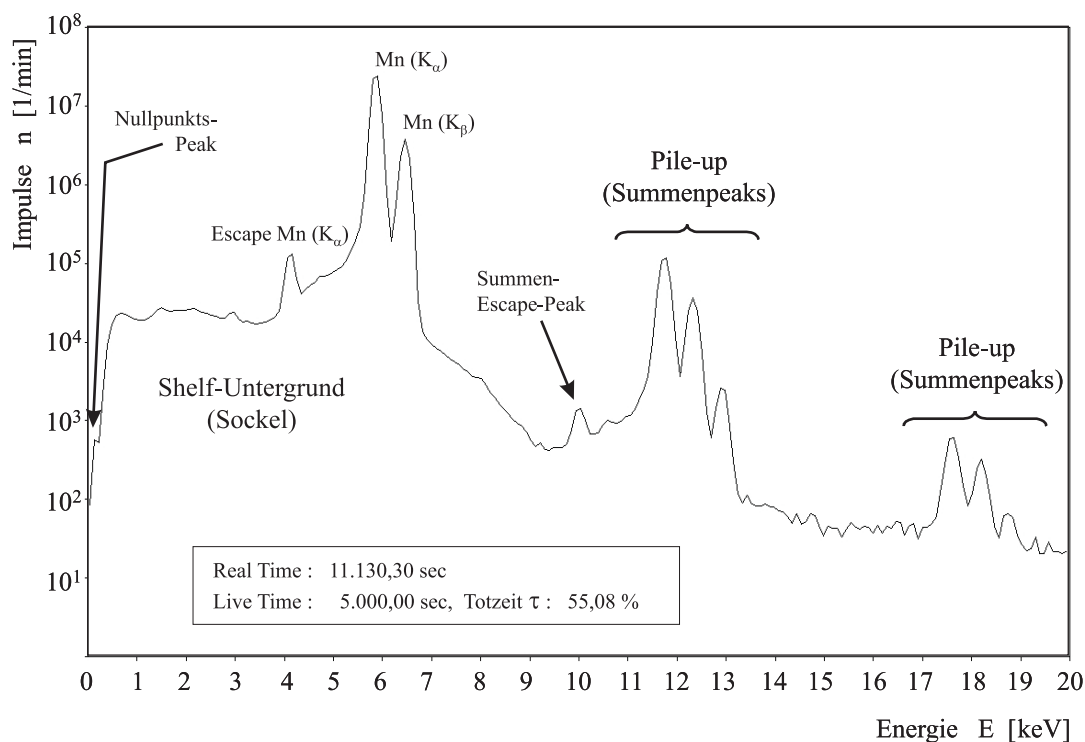
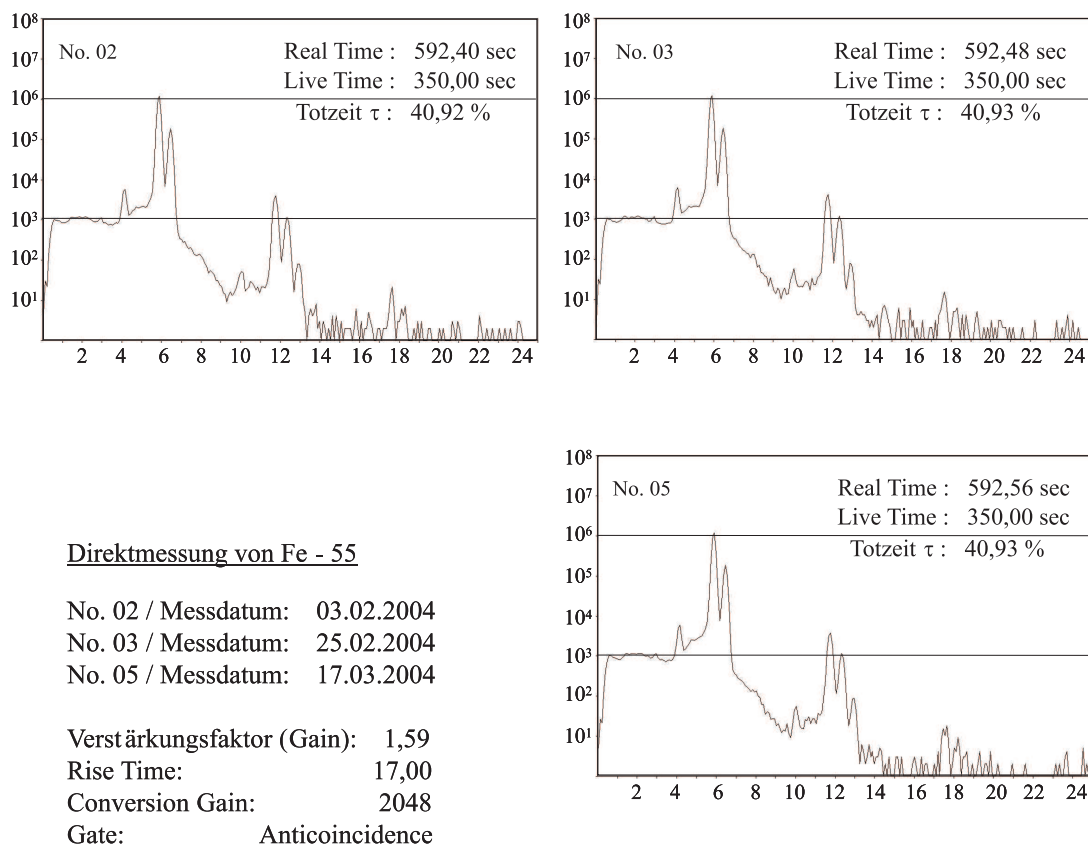


Abbildung 6.5: Typische Störungen bei der Spektrenaufnahme (SiLi-Detektor) / Fe-55 Quelle

### 6.2.2 Pile-up oder Summenpeaks

Hierbei handelt es sich um Koinzidenzen, die nicht vom ADC herausgefiltert worden sind und deshalb gleichzeitig oder in schneller Abfolge als Summenpeaks im Detektor verarbeitet werden. Dies geschieht obwohl moderne Detektoren über eine optimale zeitliche Auflösung verfügen. Wie in Abbildung 6.7 zu ersehen ist, handelt es sich hierbei um ein Ereignis, welches direkt proportional zur Zählrate ist. Dies bedeutet, dass mit steigender Totzeit die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Summenpeaks zunimmt. Bei einer direkten Messung der Gammaintensitäten von Fe-55 kann bei einer Totzeit von 2,97 % nur im Ansatz ein Summenpeak registriert werden, bei einem Shelf-Untergrund von durchschnittlich 1.000 Impulsen. Steigt die Totzeit dagegen auf 25,82 % und entsprechend der Shelf-Untergrund auf rund 10.000 Impulse an, so werden dementsprechend Summenpeaks erzeugt. Bei einer weiteren Erhöhung der Zählrate verdoppeln sich die Erscheinungen der Summenpeaks, bei einer ungefähr gleichzeitigen Verdopplung der Totzeit auf 55,08 %. Der Shelf-Untergrund ist dementsprechend weiter angestiegen, bis



auf einen Wert von durchschnittlich 30.000 Impulse.

Sind die Minimierung des Shelf-Untergrundes und eine Elimination der Summenpeaks gefordert, welches eine Voraussetzung für die Analyse kleiner Ordnungszahlen darstellt, so muß die Impulsrate niedrig gehalten werden, so dass Totzeiten in der Größenordnung von unter einem Prozentpunkt angestrebt werden müssen. Bei der indirekten Anregung mit einer Fe-55 Quelle, wie bei der RN-EDRFA, sind diese Voraussetzungen ohnehin gegeben, so dass sich der Shelf-Untergrund auf einen Wert von 100 Impulsen reduziert bei einer Totzeit von minimalen 0,26 %, wie mit Hilfe des realen Bezugsbeispiels (rote Kurve 1) für alle drei Messungen dargestellt werden konnte.

Wenn das Entstehen von Summenpeaks nicht zu vermeiden (unterdrücken) ist, so können sich diese extrem nachteilig auf die Analyse auswirken, wenn es zu einer kompletten Überlagerung von Analyselinien kommt und damit zu einer Vortäuschung höherer Elementgehalte.

Bedingt durch die oben beschriebenen Effekte ist die Aufnahme sinnvoller Messergebnisse durch zu hohe Zählraten begrenzt; daher sollten Totzeiten von mehr als 20 % nicht angestrebt werden.

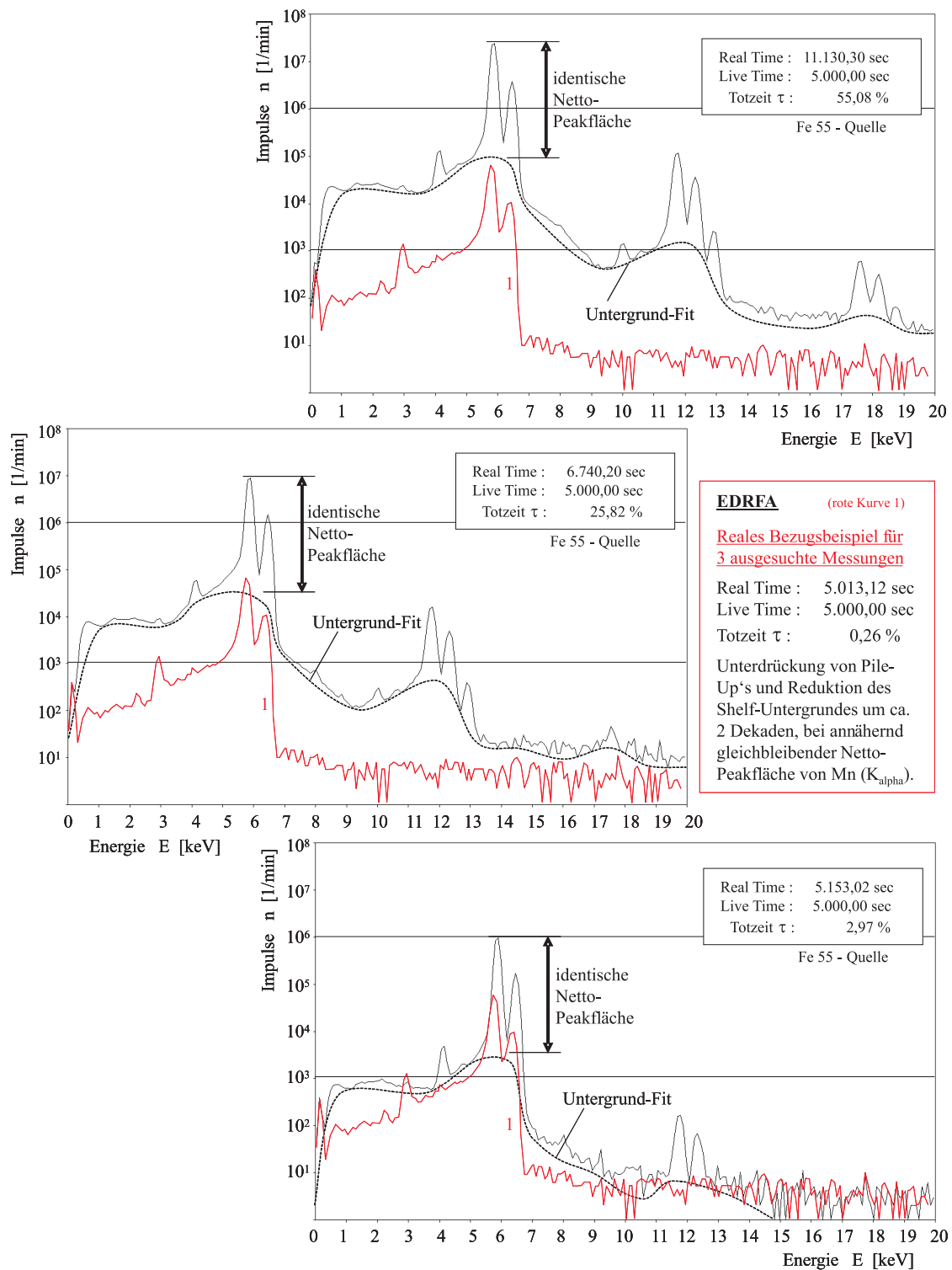


Abbildung 6.7: Unterdrückung von Pile-up oder Summenpeaks bei einer konstanten „Livetime“ von 5000 Sekunden (Fe-55)



### 6.2.3 Escape Peaks / Double Escape Peaks

In der Elementanalytik der RFA treten in Verbindung mit dem SiLi-Detektor weitere Störlinien auf, die so genannten „Escape Peaks“. Dies geschieht durch die interne Anregung des Siliciumkristalls durch einfallende Strahlung, welche um die Fluoreszenzenergie der  $K_\alpha$  - Linie von Silicium ( $E_{Si} = 1,7400 \text{ keV}$ ) minimiert wird. Damit dieser Effekt auftreten kann, muß eine minimale Intensität überschritten werden, die im Allgemeinen nur Energien der  $K_\alpha$  - Linien erfüllen. Dies bedeutet, dass jedes Analyseelement mit seiner  $K_\alpha$  - Linie Escape Peaks verursachen kann, die dann zu Überlagerungen der eigentlichen Analyselinien führen können. Damit ist dann eine genaue Berechnung der Inhaltsstoffe nicht mehr möglich.

Analog dazu treten Double Escape Peaks bei Energien auf, die um den Wert  $2 \cdot E_{Si}(K_\alpha) = 3,4800 \text{ keV}$  gegenüber der  $K_\alpha$  - Linie eines Analyseelementes verringert sind. Hierbei handelt es sich um eine Zweifachanregung des Siliciumkristalls durch die einfallende Fluoreszenz-Strahlung, welche rein statistisch sehr selten auftritt aber dennoch im Bereich des Wahrscheinlichen liegt.

## 6.3 Matrix - Effekte

Im Allgemeinen versteht man unter Matrix-Effekte die Beeinflussung des Analyse - Elementes durch Variation eines Beielementes durch seine Anwesenheit und Konzentration. Dies ist schon bei Festkörper-Proben/Targets, bei einer Änderung der Konzentration unter einem Volumenprozent zu beobachten. Aber auch das Fehlen eines Elementes, wie zum Beispiel das Element Eisen in einer Steinkohlenprobe, kann die Intensität der anderen Analysepeaks nachhaltig beeinflussen. Dies hat zur Folge, dass ein Analyse-Element scheinbar in einer verminderten Konzentration in der Probe vorliegt, als tatsächlich vorhanden. Wiederum kann eine Konzentrationserhöhung zum so genannten „Anschieben“ eines Elementes führen, mit dem Ergebnis einer scheinbar erhöhten Konzentration für dieses Element.

Dies bedeutet, dass die Intensität  $I_i$  der Fluoreszenzstrahlung eines Analyten  $i$  nicht allein von seiner Konzentration  $c_i$  abhängig ist, sondern auch von der Konzentration anderer in der Probe enthaltenden Matrixelementen  $c_j, c_k, c_l$ . Hierbei ist zu beachten, dass Matrixelemente, die energetisch unterhalb der Absorptionskante des Analyten  $i$  liegen, eine abschwächende Wirkung auf die Intensität  $I_i$  haben, darüber hinaus verstärkt sich dieser Effekt für Elemente die zwischen der  $K_\alpha$  - Linie und der betreffenden Absorptionskante liegen. Einzig die Elemente, die energetisch oberhalb der Absorptionskante in der Matrix enthalten sind, haben eine anregende Wirkung auf den Analyten  $i$ , sind

aber nach wie vor in ihrer Wirkung von der primären Fluoreszenzstrahlung abhängig. Genauer betrachtet bedeutet dies, dass es ein Maximum für die Matrixanregung des Analyten  $i$  gibt, welches sich energetisch zwischen der primären Anregungsenergie und der Absorptionskante des Analyten befinden muss.

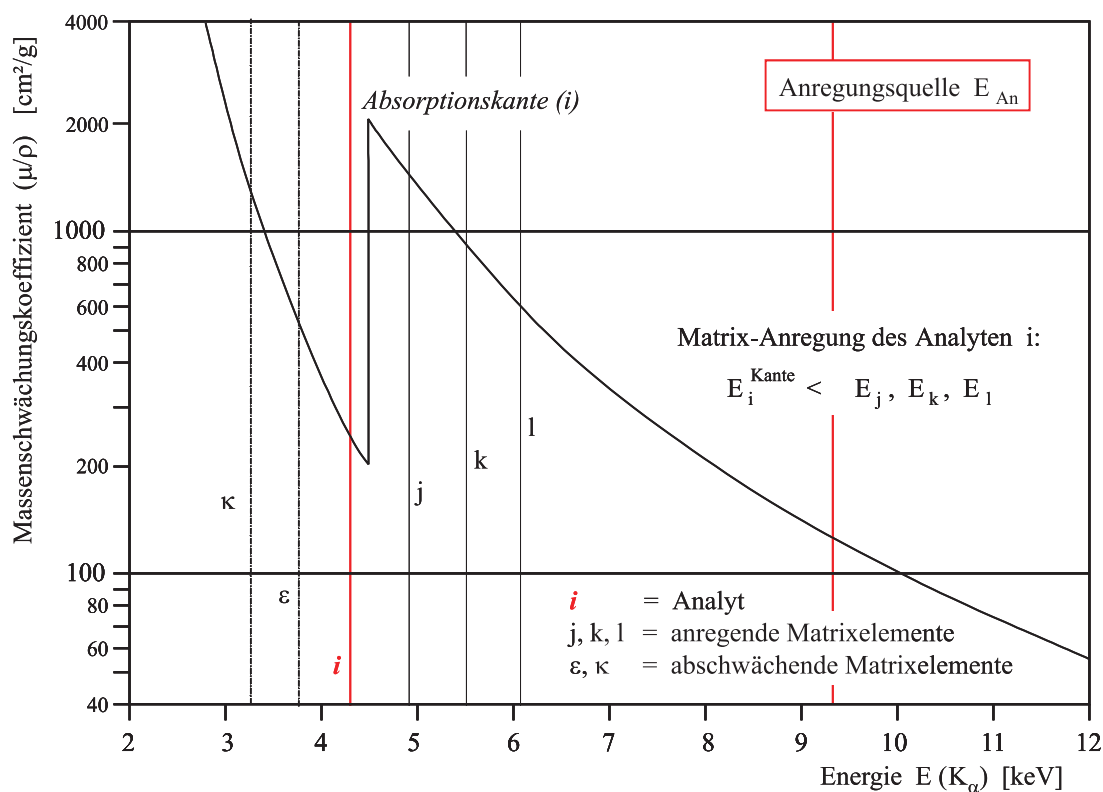


Abbildung 6.8: Darstellung der allgemeinen Gültigkeit des Absorptionskanteneinflusses in der Matrix

Diesbezügliche Untersuchungen sind am Beispiel von Schwefel (S) als angeregter, bzw. abgeschwächter Analyt  $i$  in Kapitel 9 auf Seite 120 ff. exemplarisch dargestellt worden. Aus diesem Sachverhalt kann die Beziehung  $E_i^{Kante} < E_j, E_k, E_l$  für die Entstehung von Matrixeffekten abgeleitet werden, die für sämtliche Fluoreszenzenenergien allgemeine Gültigkeit besitzt (s. Abb. 6.8).

Als Erklärung kann modellhaft angenommen werden, dass die anregende elektromagnetische Strahlung, durch die gegebene Zusammensetzung der Probe (Matrix), teilweise absorbiert wird, bis sie das Analyse-Element erreicht. Die daraufhin erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird nun ihrerseits beim Verlassen des Targets teilweise absorbiert, welches dann zu abweichenden Ergebnissen führt (siehe hierzu Abbildung 6.9 auf Seite 85). Die Problematik der Matrix-Effekte lässt sich nur durch die Berücksichtigung der Messgeometrie, der Probenvorbereitung und durch spezielle mathematische Matrixkorrektur-

verfahren, wie mit der „Fundamental-Parameter-Methode“ (FPM), der Analyse-Software theoretisch beschreiben. Dies gelingt aber nur wenn folgende Parameter für die Software bekannt und exakt erfasst werden:

1. Abstand Quelle - Probe/Target (QT)
2. Abstand Probe/Target - Detektor (TD)
3. Winkel zwischen Quelle - Probe/Target und- Detektor
4. Art der elektromagnetischen Strahlung (radioaktive Quelle, oder Röntgenröhre)
5. Art des Detektors (SiLi, GeLi, etc.)
6. Dicke des Analysen-Kristalls
7. Analysen-Atmosphäre (Luft, Helium, oder Vakuum)
8. Kenntnisse über die ungefähre Probenzusammensetzung, Kenntnisse über die Eichproben
9. Massenabsorptions-Koeffizient

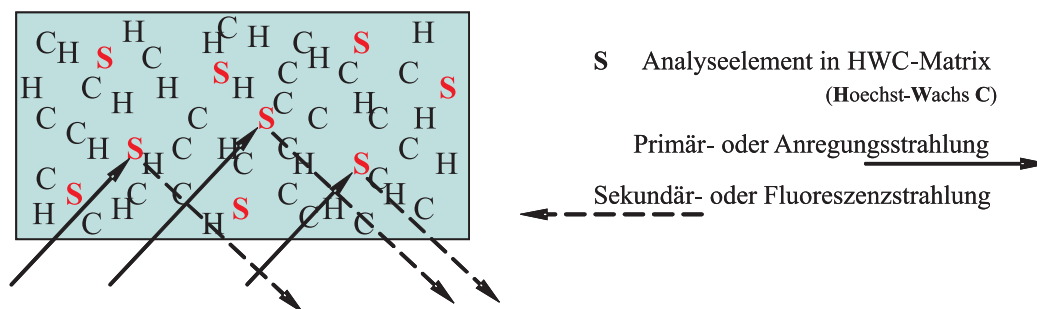


Abbildung 6.9: Modell der Anregung, bzw. des Nachweises in einer Analysematrix [15]

Der Einfluss der oben genannten Parameter auf die Reproduzierbarkeit von Analyse-Ergebnissen bei analytischen Messmethoden ist stark ausgeprägt. Dies bedeutet, dass die Analysenproben immer auf die gleiche Art und Weise hergestellt werden müssen, also ohne Abweichung vom „Verdünnungsmittel“ und von dessen Konzentration, von der Korngröße/Korngrößenverteilung, bzw. der Mahldauer, bei durchgehend guter Homogenität der gewonnenen Probe und letztendlich von der Probenmenge. Denn bei einer Vergrößerung der Materialmenge und einer damit einhergehenden Vergrößerung der Analysen-Fläche, bei gleich bleibender Eindringtiefe der Fluoreszenzstrahlung, kann der Einfluss einer möglichen Proben-Inhomogenität reduziert werden.

Weitere Möglichkeiten zur Eliminierung der Matrixeffekte liegen in der Verwendung von

„Inneren- und Äußeren Standards“. Bei der Verwendung von „**Inneren Standards**“ wird ein Element mit bekannter Konzentration und Analysenreinheit der Probenmatrix bewusst zugesetzt, um mögliche Analyseabweichungen durch Matrixeffekte korrigieren zu können. „**Äußere Standards**“ hingegen werden nicht durch Beimengungen erreicht, sondern beziehen sich auf die Analyse einer Referenzprobe mit einer ähnlichen, aber bekannten Elementzusammensetzung. Je näher die Zusammensetzung in Elementgehalt und -Anzahl an der zu analysierenden Probe liegt, desto genauer sind die Messergebnisse im Vergleich zu anderen Analyseverfahren wie der Atomabsorptionsspektrometrie (AaS). Probleme ergeben sich allerdings bei gänzlich unbekannten Proben, hier versagt die Methode des Äußeren Standards komplett. Hier kann nur eine Methode des Inneren Standards angewendet werden, wobei hier trickreich auch der Vergleich der Compton-Linie des Spektrums herangezogen werden kann, welche beim Auftreten von Matrixeffekten ebenfalls in ihrer Intensität variiert. Hierzu wird die Matrix der Probe durch eine automatische Auswertung der Compton-Streuung qualitativ, mit Hilfe der Analysen-Software bestimmt. Bei dieser Methode wird unterstellt, dass sämtliche Elemente der Probenmatrix zur Compton-Streuung der Anregungsstrahlung beitragen. Der Gesamt-Massenschwächungskoeffizient der unbekannten Probe stellt die Grundlage für die Berechnung des Compton-Peaks dar, indem die Intensitäten der enthaltenen Elemente dementsprechend korrigiert werden. Für Mehrstoffsysteme einer unbekannten Matrix kann für die Berechnung der Massenabsorptionskoeffizienten nachfolgende Formel (6.18) angewendet werden, wobei  $C_j$  den Massenanteil der Komponente  $j$  verkörpert.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\Sigma} = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \cdot C_j \quad (6.18)$$

Für die anschließende Kalibration wird die oben erwähnte Fundamental-Parameter-Methode (FPM) benutzt, indem der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration berechnet wird, wobei eine relative Genauigkeit von 10 bis 20 % erreicht wird, je nach Analyse von festen oder flüssigen Proben. Grundlage dieser Methode ist die Aufnahme von Kalibrationskurven mit genormten Standards, die für leichte und schwere Matrices variieren. Hierbei kommen reine Elemente, wie Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ), Nickel(II)-hydroxidcarbonat-Hydrat ( $\text{NiCO}_3$ ), di-Natriumoxalat ( $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ ), Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) oder zertifizierte Referenzmaterialien verschiedener Institute zum Einsatz.

In der Praxis der Röntgenfluoreszenz ist die Komplexität möglicher Matrices nicht durch eine universelle Methode für die Matrixkorrektur zu erfassen, hier muss entsprechend der

gegebenen Voraussetzungen von Fall zu Fall entschieden werden, welcher Methode der Vorzug gegeben wird. Üblicherweise bieten die Hersteller für ihre RFA- Messgeräte ein, oder verschiedene Matrixkorrektur-Verfahren an, die Bestandteil ihrer Analysesoftware sind. Diese beziehen sich dann auf empirische oder theoretische Korrekturverfahren, die von unterschiedlichen Autoren in der Vergangenheit entwickelt und beschrieben worden sind.

Im Folgenden sollen exemplarisch drei Methoden aufgeführt werden, mit deren Hilfe eine Matrixkorrektur auf empirische Art und Weise durchgeführt werden kann.

**1. Methode:** Hierbei handelt es sich um eine von R. Plesch [2] vorgeschlagene Methode für lineare Regressionen, die die Konzentration des Analyten  $C_i$  mit Hilfe der Kenntnis der Brutto-Strahlungsintensitäten  $I_i$  und  $I_j$  bestimmt und dadurch ohne Kenntnis der Matrix-Konzentrationen  $C_j$  (in Formel (6.21)) der beteiligten Elemente auskommt.

$$C_i = b_{0,i} + b_{1,i} \cdot I_i + b_{2,i} \cdot I_i^2 + I_i \cdot \sum_{j=1}^k (m'_{ij} \cdot I_j) + I_j \cdot \sum_{j=1}^k (m''_{ij} \cdot I_j) \quad (6.19)$$

Das oben dargestellte Polynom beinhaltet 5 Terme, die stellvertretend für die Koeffizienten der Ausgleichskurve  $(b_{0,i})$ ,  $(b_{1,i})$ ,  $(b_{2,i})$  und die in Term 4, 5 enthaltenden Koeffizienten  $m'_{ij}$ ,  $m''_{ij}$ , sowie für die Sekundärabsorption und -anregung und einer Untergrund- und Überlagerungskorrektur stehen. Zur Bestimmung sämtlicher Koeffizienten der Ausgleichskurve muss das relevante Gleichungssystem 5 Gleichungen, analog zu den unbekannten Koeffizienten enthalten, welches eine ebenso große Anzahl von Standardproben voraussetzt.

**2. Methode:** Eine weitere Möglichkeit zur Korrektur der Matrixeinflüsse ohne Kenntnis der Matrix-Konzentrationen stellt die folgende, an das „Exponentielle Schwächungsgesetz“ angelehnte Methode dar.

$$C_i = b_{0,i} + b_{1,i} \cdot (I_F)_i \cdot e^{\sum_{j=1}^k (\alpha'_j (I_F)_j)} \quad (6.20)$$

Hierbei können die Terme  $(\alpha'_j)$  für die Anregung negative und für die Abschwächung positive Werte für die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten  $I_F$  der störenden Matrixelemente annehmen. Die jeweiligen Zahlenwerte der Intensitäten werden dann mit Hilfe von Eichkurven ermittelt.

**3. Methode:** Letztendlich soll hier noch eine letzte Methode zur Matrixkorrektur von

Rasberry und Heinrich [2] erwähnt werden, die allerdings die Kenntnis der Elementkonzentrationen  $C_i$  und  $C_j$  voraussetzt und daher die besten Ergebnisse liefert.

$$C_i = [b_{0,i} + b_{1,i}(I_F)_i + b_{2,i}(I_F)_i^2] \cdot \left( 1 + \sum_{j=1}^k (k'_{ij} \cdot C_j) + \frac{\sum_{j=1}^k (k''_{ij} \cdot C_j)}{1 + C_i} \right) \quad (6.21)$$

Zur Erklärung bleibt anzumerken, dass der erste Summenterm der zweiten Klammer die Abschwächung und der dritte Summenterm die Sekundäranregung berücksichtigt; ansonsten ist auch diese Methode wie die beiden ersten anzuwenden.

Bei der Nutzung der obigen Formeln besteht, wie bei sämtlichen mathematischen Korrekturverfahren, allerdings die Gefahr der Überkorrektur bei einer großen Anzahl von Matrixelementen, wenn z.B. ein durch unterschiedliche Korngrößen hervorgerufener Effekt irrtümlich einem Matrixeffekt zugeschrieben wird.

Weiterhin müssen bei der Anwendung die Proben-Schichtdicken berücksichtigt werden, da diese einen großen Einfluss auf das Absorptionsvermögen der Probe / Matrix haben. Bei dünnen Schichten (Probendicken) treten Matrixeffekte, wie Sekundäranregung und Absorption der Fluoreszenzstrahlung so gut wie nicht auf. Dies ist weitgehend bei Filterbelegungen mit chemischen Standards oder Aerosolen der Fall, die Belegung mit Staub stellt hierbei einen Grenzfall dar und kann nicht mehr den dünnen Schichten zugeordnet werden. Bei der Verwendung von Presslingen oder Schüttungen muss hingegen von einer unendlich dicken Schicht / Probe ausgegangen werden. Dies bedeutet, dass die gesamte Primärstrahlung, abzüglich der Streustrahlung an der Probenoberfläche, absorbiert wird und zur Erzeugung der Fluoreszenzstrahlung beiträgt, welches für die obigen Formeln die Grundlage bildet.

## 6.4 Einführung von Standards

Generell lassen sich folgende Identifizierungsmethoden unterscheiden, dies sind zum einen die Methode der „Standardlosen Kalibration“ und zum anderen die „Empirische Methode“.

Bei der ersten Methode wird der Effekt der Fluoreszenz theoretisch, mit Hilfe der FPM ohne Standards, aber mit Kenntnis der Analysegeometrie beschrieben, hierfür ist die Analyse mindestens einer Probe unter den vorgegebenen Bedingungen erforderlich. Analyseprogramme, die nur auf dieser Methode basieren sind für eine bestimmte Matrix (z.B. die Bestimmung von Legierungselementen) geeicht. Bei völliger Unkenntnis der exakten

Legierungs-Matrix ist der Nutzer auf seine Erfahrung angewiesen, ob die Analyse ein korrektes Ergebnis liefert, bei einer relativen Messgenauigkeit von  $\pm 20\%$ . Die zweite Methode stellt das meistbenutzte Verfahren zur Identifizierung von Stoffgemischen dar, wobei der gravierendste Unterschied in der „Empirischen Kalibration“ besteht. Hier können durch die Erstellung einer Kalibrationskurve sämtliche Wechselwirkungen der beteiligten Elemente in der Matrix erfasst und für unbekannte Proben nah an der Realität analysiert werden. Die Genauigkeit der Kalibration ist hier einzig von der Verfügbarkeit und Qualität der eingesetzten Element-Standards abhängig, kann aber bei verschiedenen Analysegeräten (EDRFA) leicht variieren. Für zum Beispiel Mineralien und Gesteine kann eine Güte von rund  $0,2\%$  (Hauptelemente) und  $1,0 - 10,0\%$  (Spurenelemente), bei Lebensmitteln  $1,0 - 5,0\%$  und bei Spurenelementen in der Pharmazie von  $1,0 - 10,0\%$  erreicht werden.

Bei der Verwendung von „Inneren Standards“ bei Vielstoffgemischen ist darauf zu achten, dass das Element der Beimischung (mit bekannter Konzentration) in unmittelbarer energetischer Nachbarschaft zum analysierenden Element (Analyt) liegt und deshalb gleichen Analysebedingungen, wie zum Beispiel einer Schwächung, unterworfen ist. Die exakte Bestimmung der Konzentration des relevanten Elementes erfolgt über das Verhältnis der Fluoreszenz-Intensitäten  $I(\bar{x})_{An}/I(\bar{x})_{Zus}$  mit Hilfe von Eichproben bekannter Konzentration. Hierbei gilt das exponentielle Schwächungsgesetz für Intensitäten analog zu Gleichung 6.13 auf Seite 71:

$$I(\bar{x}_{ges}) = I(0) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ges} \cdot \bar{x}_{ges}} \quad (6.22)$$

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen, darf die Lage der „Matrix-Absorptionskante“ ( $E_{Matrix,1}^{Kante}$ ) des verfälschenden Elementes (Matrixeffekt-Auslöser,  $E_{Matrix,i}$ ) nicht vernachlässigt werden, weil Analyt und Zusatzelement gemeinsam auf der höherenergetischen Seite dieser Absorptionskante liegen müssen.

Liegt allerdings die „Matrix-Absorptionskante“ ( $E_{Matrix,2}^{Kante}$ ) energetisch zwischen dem Analyten und der Beimischung, so funktioniert die Methode des Inneren Standards aufgrund der unterschiedlichen Anregungsbedingungen nicht (s. Abbildung 6.10).

Ebenfalls muss hier auf die homogene Beimischung des Referenz-Elementes in der Probe, wie auch auf eine gleich bleibende Korngröße geachtet werden; hierbei kommt es nicht auf eine besonders hohe Feinheit des Mahlgutes an, sondern vielmehr auf eine Gleichmäßigkeit in der Korngrößenverteilung. Nach einer Mahldauer von  $t > 5 - 10$  min ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung nahezu unabhängig von der Korngröße [20].

Da diese Matrixeffekte nur bei hohen Element-Konzentrationen auftreten, kann eine

starke Verdünnung der Matrix mit einem Verdünnungsmittel (z.B. HWC-Wachs) den gewünschten Erfolg bringen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Absorption im Target nun hauptsächlich vom Verdünnungsmittel abhängt und relativ unabhängig von der Zusammensetzung des ursprünglichen Targets ist. Allerdings hat diese „Verdünnungsmethode“ ihre Grenzen bei Elementen kleiner Ordnungszahlen mit niedrigen Röntgenfluoreszenzenergien. Ebenso kann der Teilchengrößeneinfluss durch den Verdünnungseffekt nicht ausgeschlossen werden.

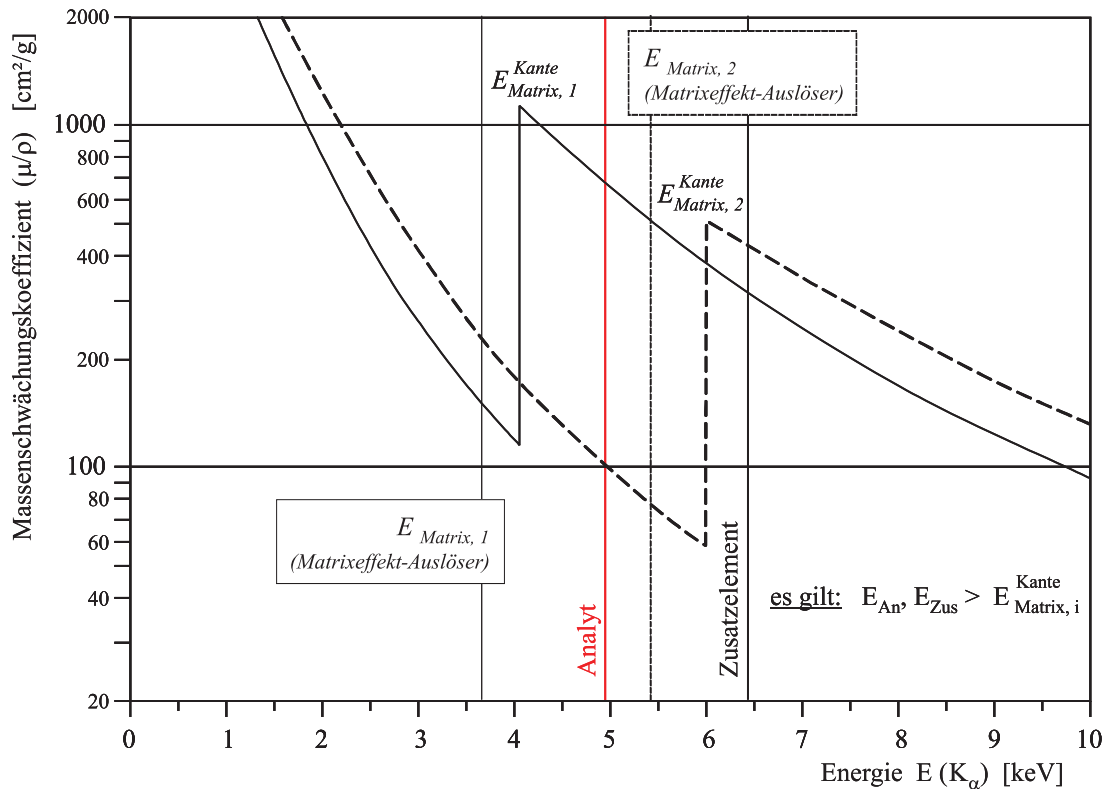


Abbildung 6.10: Absorptionskanteneinfluss bei der Methode des „Inneren Standards“



## 7 Probenherstellung / Probenvorbereitung

Die modernen Röntgenfluoreszenz-Analysegeräte sind in der Lage feste und flüssige Proben problemlos zu untersuchen, da die Probenhalterungen waagrecht ausgerichtet sind und so ein Auslaufen aus der Küvette ausgeschlossen werden kann.

Die eingesetzte Analyseeinheit der Firma Ortec ist bauartbedingt nicht in der Lage flüssige Proben zu analysieren. Dies ist der Tribut, der gezahlt werden musste, um sich die größtmögliche Variabilität des Messsystems, in punkto Detektor-Varianz und variabler Analyse-Atmosphäre, zu erhalten. Wie in Abbildung 8.4 auf Seite 108 ersichtlich ist, handelt es sich bei dem verwendeten Messsystem um eine seitlich, in horizontaler Lage verfahrbare Detektor/Dewar-Einheit mit einer senkrechten Analysen-Ebene.

Zur Herstellung der Analysentargets kamen deshalb nur feste Proben, gepresste Pulverschüttungen und möglicherweise Schmelzaufschlüsse in Frage.

Nachteilig bei der Analyse von flüssigen Proben hätte sich darüber hinaus die notwendige Verwendung von handelsüblichen Küvetten mit einem  $4\text{ }\mu\text{m}$  dicken Boden aus einem „Prolenfilm“ erwiesen. Denn bei den handelsüblichen Systemen befindet sich die Anregung unterhalb der Messproben, so dass sich die Fluoreszenzstrahlung beim Durchgang durch den Küvettenboden deutlich abschwächt. Für Elemente mit niedriger Ordnungszahl ( $Z \leq 11$ ) ist es nahezu unmöglich eine Elementbestimmung in Küvetten durchzuführen, da die Energie der Fluoreszenzstrahlung viel zu gering ist und daher vollständig absorbiert wird. Entscheidend hierbei ist die Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung für leichte Elemente aus dem Proben target. Die durch R.W. Gould (1978) [2] berechneten Austrittstiefen von Fluoreszenzstrahlung der  $K_\alpha$ -Linien von Si in einer Fe- bzw. Al-Matrix zeigen, dass die Werte in Bereichen von einigen  $\mu$  - Metern liegen.

Um Flüssigkeiten zu analysieren bleibt nur die Möglichkeit der Pipettierung auf einem geeigneten Filtermedium, wobei hierbei auf eine homogene Verteilung des Elementes auf der Filteroberfläche geachtet werden muß. Weiterhin ist die Einhaltung einer konstanten Fläche Voraussetzung, damit die Flächendichte des Analyse-Elements hinreichend genau bestimmt werden kann.

Ähnliches gilt auch für die Filterbelegung mit Aerosolen und Stäuben aus der Atmosphäre. Dies kann aber problemlos mit einem Ringaufsatz behoben werden, damit sich bei jeder Filterbeaufschlagung die gleiche Fläche ergibt. Bei pipettierten Flüssigkeiten ist die Verwendung von Harzen und Wachsen ein Erfolg versprechender Ansatz. Hierbei ist darauf zu achten, dass auch exakt gearbeitet wird, um einen noch flüssigen Wachsring auf dem Filter aufzubringen. Durchgeführt wird dies mit Hilfe eines „Stempels“ der eine konstante innere Fläche definiert; der Wachsring stellt dann einen „Auslaufschutz“ für die Analyseflüssigkeit dar.

## 7.1 Feste Proben

Unter festen Proben sind bei der Röntgenfluoreszenzspektroskopie im allgemeinen Proben zu verstehen, die aus Presslingen, losen Pulverproben, aufgemahlenen Gesteinsschüttungen und gemahlenen Schmelzaufschlüssen bestehen. Hierbei ist sicher zu stellen, dass eine hohe Homogenität der Analyse-Matrix vorliegt, welche zum Beispiel bei einem gewachsenen Kalksandstein so nicht vorhanden ist.

Metall-Legierungen hingegen können über eine Oberflächenpräparation, durch zerspannende Methoden, oder durch die Abtrennung dünner Filme analysiert werden.

Für die Herstellung von Presslingen und Pulverproben ist es für eine homogene Verteilung in der Analyseprobe unverzichtbar das Ausgangspulver mit einer Mühle vorzubereiten. Beim Mahlvorgang kommt es zu einer Vermischung und zu einer Verkleinerung des Ausgangskornes, was zum Einen zu einer gleichmäßigen Korngrößenverteilung führt und zum Anderen zu einer bestimmten, vordefinierten Korngröße führen kann. Hierbei sind dann Korngrößen von ca. 100  $\mu\text{m}$  anzustreben, denn manche Analyseprogramme verlangen eine geringe Korngröße, damit die Ergebnisse der Analyse reproduzierbar sind. Denn Matrix-Effekte treten verstärkt bei großen Körnern und damit einer relativ rauen Oberfläche auf. Empfohlen wird im Allgemeinen der Einsatz einer Schwingmühle mit einem Zirkonoxid-Mahlgefäß, welches durch seine Härte sicherstellt, dass die häufigsten Materialien auch zerkleinert werden können. Hier können dann problemlos kleinere Probenmengen von ca. 4 - 22 Gramm, je nach verwendeten Probenhalter zermahlen werden. Bei größeren Probenmengen, von bis zu 60 Gramm, wird eine Scheibenschwingmühle empfohlen, die auch darüber hinaus das Potential zu kleineren Korngrößen hat. Beide Mühlentypen decken somit das Leistungsspektrum der „Feinstzerkleinerung“ ab.

Grundlage der durchgeführten Versuche ist eine Schlag-Mühle der Firma IKA- Labor-technik, Janke und Kunkel GmbH & Co KG (Typ: Analysenmühle A10), mit einem maximalen Mahlkammer-Nutzvolumen von 50 ml, welches einer Menge von 50 Gramm

„Hoechst-Wachs C Mikropulver“ (HWC-Wachs) entspricht. Die Mühle arbeitet mit einem extrem harten Edelstahl-Mahlwerk, dem Hartmetallschläger A15 aus 86 % Wolframkarbid und 14 % Cobalt und erreicht eine Nenndrehzahl von 20.000 U/min. Eine möglicherweise erforderliche Kühlung kann mit Hilfe von Kühlwasser (bei Bedarf auch mit fl. Stickstoff) auf eine unterkritische Temperatur, in punkto Bindemittel und Analysegut, durchgeführt werden. Bei dem verwendeten Wachs als Bindemittel, liegt die Schmelztemperatur bei 141° C, bei Schwefel (elementar) liegt der Flammpunkt bei 188° C und bei Phosphor (rot) liegt die Zündtemperatur bei 300° C. Bei Metallspänen und -pulver stellt sich allerdings auch eine Zündtemperatur ein, die bei Eisen in einer Größenordnung von  $> 100^{\circ}\text{C}$  liegt. Ansonsten liegen beim verwendeten Analysegut, wie zum Beispiel Magnesium ( $\text{MgO}$ ,  $T_{\text{Schmelz}} = 2.800^{\circ}\text{C}$ ) keine Temperaturen vor, die durch das Mahlen in einem kritischen Bereich liegen könnten. Laut Herstellerfirma beträgt die maximale Einschaltdauer für diesen Mühlentyp, ohne Kühlung 5 Minuten, welche beim Misch- und Zerkleinerungsvorgang um das 100 - fache unterschritten wird.

Analyse-Mühlen werden grundsätzlich in ihrer Güte nach den maximalen Mahlergebnissen unterschieden, in diesem Zusammenhang spricht man von Grobzerkleinerung (0,5 - 5 mm), Feinzerkleinerung (50 - 500  $\mu\text{m}$ ), Feinstzerkleinerung (5 - 50  $\mu\text{m}$ ) und Kolloidzerkleinerung ( $< 5\ \mu\text{m}$ ) [30], [31].

Mit Schlag-Mühlen des Bautyps A10 können Korngrößen erreicht werden, die im Bereich der „Kolloidzerkleinerung“ liegen, so im Beispiel von Kohle bei 1  $\mu\text{m}$ . Der notwendige Mahlbereich wird damit sogar um eine Gütestufe unterschritten, so dass die Mahlgüte für die zugrunde liegenden Messungen mehr als ausreicht. Von Vorteil ist ebenfalls das staub- und verlustfreie Arbeiten der Analysenmühle.

### 7.1.1 Presslinge

Die Herstellung von Presslingen erfolgt durch das Vermischen eines Pulvers mit HWC-Wachs zu einem homogenen Gemisch ähnlicher Korngrößenverteilung unter einem Druck von bis zu 15 Tonnen, mit Hilfe einer Handpresse. In der Regel gibt es zu jeder handelsüblichen Presse unterschiedliche Pressgesenke, die sich in ihrem Innendurchmesser unterscheiden, und verschiedene Presslings-Durchmesser und -Dicken erzeugen. Die Mischung der Presslinge erfolgt in einer oben genannten Analyse-mühle in einem Mischungsverhältnis von 1 Teil HWC-Wachs zu 9 Teilen Analysegut. Dieses Verfahren eignet sich für Metallpulver eben so gut, wie für Kohle, Graphit, Asche und geologische Analyseproben.

Charakteristisch für diese Presslinge ist, bedingt durch ihre enorme Dichte, ihre extrem glatte Oberfläche und Haltbarkeit, die über mehrere Jahre gesehen keine Intensitätsver-

luste bei der Analyse beinhaltet, also eine enorme Reproduzierbarkeit liefert.

### 7.1.2 Pulverproben

Die Herstellung von Pulverproben erfordert nicht zwingend die Zugabe von HWC-Wachs, da der auftretende Bindemittelleffekt hier nicht gebraucht wird. Die einzige Nutzungsmöglichkeit des Wachses kann sich bei Pulverproben als Verdünnungsmittel ergeben, um verschiedene Konzentrationen der Analyse-Probe zu erzeugen. Der Vorteil gegenüber anderen Mitteln zur Verdünnung liegt in der Zusammensetzung des Wachses und der Schmelztemperatur (s. oben) und rechtfertigt somit den Einsatz. Denn laut Firmenangaben liegen die Beimengungen störender Fremdelemente in Bereichen  $\leq 5 - 10$  Mikrogramm pro Gramm Wachs.

Das Wachs enthält zwar potentiell störende Zusatzstoffe (siehe Seite 95), die aber in der Analyse nicht erfasst werden können, oder von ihrer Konzentration zu gering und daher nicht relevant sind. Dementsprechend führt eine Verdünnung der Analysesubstanz zu einer Herabsetzung der Nachweisgrenze von Spurenelementen, insbesondere solcher die eine geringe Ordnungszahl aufweisen.

Zur Simulation und Erfassung von losen Schüttungen, welche in der Industrie auf Förderbändern oder ähnlichem vorkommen, sind Pulverproben am besten geeignet, auch wenn sie nicht hundertprozentig die Realität in Korngröße und Oberflächengeometrie widerspiegeln können. Matrixeffekte, die durch das enorme Pressen (bis zu 15 Tonnen, in der Handpresse) der Analysesubstanzen entstehen, entfallen hier komplett, da die Pulverproben höchstens etwas gestaucht werden. Lediglich Korngrößeneffekte können sich bei dieser Probenvorbereitung bemerkbar machen.

### 7.1.3 Schmelzaufschlüsse

Wenn man sehr homogene Proben mit geringer Neigung zu Matrixeffekten gewinnen will, bietet sich die Herstellung von Schmelzaufschlüssen nahezu an. Allerdings ist dies mit einem relativ hohen Zeitaufwand verbunden und daher nur zur Laboranalyse geeignet. Online-Messverfahren lassen sich hiermit nicht entwickeln, aber dennoch hat diese Form der Probenpräparation ihren Stellenwert im Kapitel „Feste Proben“.

Die mit Hilfe von Lithiummetaborat ( $LiBO_2$ ) oder Lithiumtetraborat ( $Li_2B_4O_7$ ) bei  $1000 - 1200^\circ\text{C}$  im Induktionsofen hergestellten Schmelzaufschlüsse weisen eine höhere Homogenität auf, bedingt durch eine ausgewogenere Element-Matrix, als die Originalproben. Allerdings kommt es durch diese Zumischung ebenfalls, wie beim HWC-Wachs, zu einem Verdünnungseffekt, mit seinen negativen Begleiterscheinungen.

Lithiumtetraborat wird im Allgemeinen eher bevorzugt, da es unter den Flussmitteln günstigere Schmelzeigenschaften aufweist.

Die somit aus feinstgemahlenem Probenpulver gewonnene Schmelztablette kann direkt als Proben target eingesetzt werden, wenn die Targetoberfläche in einem ebenen/planen Zustand vorliegt. Ansonsten wird die Oberfläche durch polieren soweit verfeinert, bis eine reproduzierbare Elementanalyse möglich ist. Sollten die Schmelztabletten Lunker oder tiefe Oberflächenunebenheiten aufweisen, so besteht neben dem erneuten Einsmelzen, immer noch die Möglichkeit, mit Hilfe einer Mühle eine Pulvertablette herzustellen.

Zur weiteren Reduzierung von Matrixeffekten werden bei der Probenvorbereitung so genannte „schwere Absorber“, wie Lanthan(III)-oxid ( $La_2O_3$ , Masse 325,81 g/mol, Dichte 6,51 g/cm<sup>3</sup>), Cer(III)-oxid ( $Ce_2O_3$ , Dichte ~7,30 g/cm<sup>3</sup>) und AmmoniumCer(IV)-nitrat ( $((NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ , Masse 548,23 g/mol) eingesetzt, die zusätzlich zu den oben erwähnten Schmelzmitteln der Probe zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich um sehr starke Oxidationsmittel.

#### 7.1.4 Zusatzstoffe

Als Zusatzstoffe werden bei der Probenvorbereitung Bindemittel und Flussmittel verstanden, die eine Stabilisierung der Analyseprobe gewährleisten. Als Bindemittel eignen sich organische Polymerisationsmittel (z.B. Somar-Mix und Somar-Blend), Zellulose, Kunststoffgranulate (z.B. Polystyrol), sowie wasserfreie Borsäure.

Das schon oben erwähnte „Hoechst-Wachs C Mikropulver“ (HWC) eignet sich hervorragend als Bindemittelzusatz und stellt die Grundlage der Probenvorbereitungen dar. Das wasserunlösliche Wachs hat eine Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup>, eine Schmelztemperatur von 141° C und einen Flammpunkt der bei 270° C liegt.

In der folgenden Übersicht sind die Elementbeimengungen und ihre Spezifikation aufgeführt:

Bismut	Bi	$\leq 10 \mu\text{g/g}$
Cobalt	Co	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Chrom	Cr	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Kupfer	Cu	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Eisen	Fe	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Mangan	Mn	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Nickel	Ni	$\leq 5 \mu\text{g/g}$

Blei	Pb	$\leq 10 \mu\text{g/g}$
Strontium	Sr	$\leq 5 \mu\text{g/g}$
Thallium	Tl	$\leq 10 \mu\text{g/g}$
Zink	Zn	$\leq 5 \mu\text{g/g}$

Die hervorragende Eignung von HWC als Binde- oder Verdünnungsmittel beruht auf dem Umstand, dass es zur Familie der Wachse gehört. Wachse sind organische Stoffe, genauer gesagt Lipide, die aus gesättigten höheren Fettsäuren (16 - 32 Kohlenstoffatome) bestehen, welche mit gesättigten Alkoholen (ebenfalls 16 - 32 Kohlenstoffatome) verästert sind. Man unterscheidet natürliche Wachse, wie z. B. Bienenwachs mit einem Schmelzpunkt von ca. 40° C und synthetische Wachse, welche aus Paraffinen (aus der Erdölgewinnung) hergestellt werden, mit Schmelzpunkten weit über 100° C. Allen Wachsen gemein ist allerdings der beschriebene Aufbau aus Kohlenstoffatomen, die bei der Analyse von Elementen, mit Hilfe der EDRFA nicht erfasst werden können und damit, außer dem Verdünnungseffekt, keine Auswirkungen auf die Analysematrix haben.

Als Flussmittel eignen sich die im Kapitel 7.1.3 erwähnten Oxidationsmittel, wie Lithiummetaborat ( $\text{LiBO}_2$ ) und Lithiumtetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), welche in der gewonnenen Schmelztablette, nach Entfernung der Schlackanteile, keine Rückstände hinterlassen.

# 8 Theoretische Betrachtungen

## 8.1 Auswahl der Analysenstoffe / Eignung der Messanordnung

Um bei den Laborversuchen so nahe wie möglich an der Realität einer möglichen Online-Analyse im unteren Energiebereich zu bleiben, ist es notwendig die Analyse so realistisch wie möglich durchzuführen um ein aussagekräftiges Gesamtergebnis zu erhalten. Hierunter fallen die Probenvorbereitung und -Herstellung, die Auswahl der Primär-Strahlenquelle, sowie letztendlich die Versuchsdurchführung.

### 8.1.1 Auswahl der Analyseelemente / Probenzusammensetzungen

Die Auswahl der Analyseelemente ist durch die Zielsetzung der Arbeit charakterisiert und deckt dementsprechend zwei Teilbereiche der Gesamtkonzeption ab. Zum einen müssen sie den Anforderungen zur Untersuchung von Matrixeffekten (Kapitel 9.4) und zum andern der Auslotung des technisch Machbaren im unteren Energiebereich (Kapitel 9.5) genügen.

Grundvoraussetzung hierfür ist die technische- und chemische Reinheit der Analyseelemente in einem Bereich, der sich zwischen den Ordnungszahlen  $Z = 30$  für Zink (Zn) bis hinunter zu  $Z = 6$  für Kohlenstoff (C) möglichst lückenlos erstreckt. Für diese Elemente wurden geeignete Elementverbindungen gesucht und gefunden. Einige Elemente konnten hierbei keine Berücksichtigung finden, da es im Falle der gasförmigen Elemente Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Neon (Ne) und Argon (Ar) nicht möglich war, eine Probe überhaupt herzustellen und darüber hinaus noch mit einer abgestuften Konzentration. Bei Scandium (Sc) handelt es sich um ein Element geringer Nachfrage (Ausnahme: Reaktortechnik/Katalysatoren und Spezialleuchten), welches darüber hinaus auch selten ist. Es ist mit einer Häufigkeit von  $5 \cdot 10^{-4}$  Massen-% in der Erdkruste enthalten (Vergleich: Gold (Au),  $5 \cdot 10^{-7}$  Massen-%), es wird von keinem Chemikalien-Anbieter im Sortiment geführt.



Diese reinen Analyseelemente sollten nach Möglichkeit elementar zur Analyse vorliegen, damit keinerlei Beeinflussungen der Sekundärbestandteile zu befürchten sind. Dies ist aber nicht durchgängig zu realisieren, so dass nur etwa die Hälfte der Elemente diese Bedingung erfüllt. Hinzu kommt, dass auch diese scheinbar reinen Elemente Beimengungen/Inhaltsstoffe in der Größenordnung von 0,0005 bis 1,0000 % enthalten. Diese üben einen, wenn auch geringen Einfluss auf die Analyse aus (siehe Abb. 14.6 im Anhang).

Die restlichen Elemente liegen in einer chemischen Verbindung vor, mit variierenden Massenprozentanteilen. Hierbei ist zu beachten, dass nicht zwei potentielle Analyseelemente in einer Verbindung enthalten sind, da somit keine klaren Rückschlüsse auf die Analysenergebnisse zu ziehen sind. Ein solches Negativbeispiel ist z.B. Natriumchlorid ( $NaCl$ ), welches deshalb durch Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) und di-Natriumoxalat ( $Na_2C_2O_4$ ) ersetzt wurde. Eine Ausnahme mußte bei Fluor ( $F$ ) gemacht werden, da dieses Element in reiner Form nur als Gas und darüber hinaus nur in giftigen Verbindung wie z.B. Natriumfluorid ( $NaF$ ), Ammoniumfluorid ( $NH_4F$ ), oder Kaliumfluorid ( $KF$ ) vorliegt. Hinzu kommt, dass sämtliche Fluorverbindungen neben ihrer extremen Giftigkeit (Giftklasse (CH) 3 - 4), bzw. ätzenden Wirkung mit ihren Verbindungs-Partnern (z.B.  $K$ ,  $Mg$ , etc.) im mittleren Ordnungszahlenbereich liegen, welches sich noch ungünstiger für die Untersuchungen auswirkt. Die Konsequenz daraus ist der Einsatz von  $NaF$ , welches dann aber nicht zur Untersuchung von Matrixeffekten herangezogen werden konnte. Für sämtliche Elemente gilt jedoch eine Grundvoraussetzung, dass sie als Salz oder Pulver vorliegen, um eine Verarbeitung zu Pulverproben zu gewährleisten.

Letztendlich setzen sich die Proben für die Untersuchungen der Matrixeffekte immer auf dieselbe Art und Weise zusammen. Die Proben enthalten einen Analyten  $i$  mit durchgängig gleicher Zusammensetzung und Konzentration und ein Zusatzelement, den Matrixeffekt-Auslöser der je nach Ordnungszahl energetisch oberhalb oder unterhalb der Absorptionskante des Analyten  $i$  liegt. Anhand dieser Konstellation der Pulverproben sollen Gesetzmäßigkeiten für Matrixeffekte genereller Natur gefunden werden. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch in Abbildung 9.5 auf Seite 138 am Beispiel von Schwefel mit einer Fe 55 - Anregung (Mn,  $K_\alpha$ -Linie) dargestellt. Um eine allgemeingültige Aussage über das Matrixverhalten im unteren Elementbereich zu gewinnen, wurden die Proben aus einem konstanten Schwefelanteil (25 %) und HWC-Anteil (50 %) hergestellt. Als Variable wurden die Elemente der Ordnungszahlen  $Z = 11$ , Natrium (Na) bis  $Z = 30$ , Zink (Zn) einzeln zugemischt, bis ein Anteil von 25 % erreicht wurde. Diese Mischungen ergeben jeweils einen Massenanteil von 100 % der relevanten Bestandteile.

Für die quasi reinen Analyseelemente ergibt sich pro Probenherstellung eine Analysegut-Menge von 12 Gramm. Für die Elemente, die in chemischen Verbindung vorliegen kann



die Analysegut-Menge um etwa bis zu 6 Gramm nach oben variieren (siehe Abbildung 8.1 auf Seite 100), bedingt durch die Sekundärbestandteile Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Die reale Gesamtprobenmenge beträgt je nach Probenzusammensetzung maximal 8 Gramm und garantiert durch ihre große Menge für eine homogene Verteilung in der Probe.

Bei der Auswahl des Analyten i fiel die Wahl nicht zufällig auf das Element Schwefel (S,  $Z = 16$ ), denn durch seine energetische Lage bei 2,3078 keV ( $K_\alpha$  - Linie) und seine extreme Reinheit von 100 %, hat es sich zur Untersuchung der Matrixeffekte nahezu angeboten. Unter Standardatmosphäre ist ein problemloser Nachweis von Elementen nur bis Aluminium (Al,  $Z = 13$ ) mit einer Energie von 1,4867 keV ( $K_\alpha$  - Linie) möglich, bei einer vorhandenen Konzentration von 100 % in der Probe. Schwefel liegt dementsprechend nur drei Ordnungszahlen oberhalb dieser magischen Grenze und lässt sich auch bei einer Probenkonzentration von 25 % messtechnisch einwandfrei analysieren. Des Weiteren ergibt sich trotz dieser Nähe zur Nachweisgrenze unter Luft, die Möglichkeit der Beimengung von Zusatzelementen unterhalb von Schwefel, wie Phosphor (P,  $Z = 15$ ) und Silicium (Si,  $Z = 14$ ). Hierbei können auch Zusatzelemente ausgewählt werden, die nicht mehr unter Standardatmosphäre analysiert werden, aber dennoch einen Matrixeffekt durch ihre Anwesenheit auslösen können. Hierzu gehören die Elemente Magnesium (Mg,  $Z = 12$ ) und Natrium (Na,  $Z = 11$ ). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 9.4 auf Seite 137 aufgeführt.

Zur Herstellung der Proben zur Auslotung der Nachweismöglichkeit von Analyseelementen im Energiebereich unter 1,4867 keV für Aluminium (Al -  $K_\alpha$ ) wurde auf Grund der geringen Ausbeute an Fluoreszenzenergie auf Proben mit einer 100 % - Zusammensetzung zurückgegriffen. Die Ergebnisse der Spektrenaufnahmen sind im Kapitel 9.5 auf Seite 151 dargestellt.

### 8.1.2 Optimierung der primären Anregungsstrahlung

Bedingt durch die vorgegebene, bauartbedingte Anordnung des Detektor-Systems und der Entscheidung für die größtmögliche Varianz des Systems hinsichtlich nachträglicher Systemveränderungen, wurde auf eine Primäranregung mittels Isotopen zurückgegriffen. Dies hat den Vorteil, dass die Anregung unmittelbar am Target auf kleinstem Raum erfolgen und zusammen im Druckbehälter untergebracht werden kann. Daher sind nur zwei Flansche plus Deckelflansch erforderlich, anstelle drei, die bei der Verwendung einer Röntgenröhre notwendig wären (siehe hierzu Kapitel 8.2 auf Seite 105). Diese ausgeführte, kompakte Bauweise macht sich darüber hinaus auch hinsichtlich der Evakuierung des

Element i		Massenanteile m <sub>1</sub> [g] pro Gesamtgewicht				Massenanteile m <sub>2</sub> [g] pro HWC-Anteil										
Z	Σμ <sub>i</sub> [g]	m (S)	m (i) + m (HcNo)	m (HWC)	Σμ <sub>1</sub> [g]	m (S)	m (i)	m (HcNo)	m (HWC)	Σμ <sub>2</sub> [g]						
6	C	3,00000	3,00000	25%	6,00000	50%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
7	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	F	6,63027	3,00000	25%	6,63027	55%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	3,63027	23,226%	6,00000	50%	15,63027
10	Ne	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Na	8,74296	3,00000	25%	8,74296	73%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	5,74296	32,368%	6,00000	50%	17,74296
12	Mg	4,97483	3,00000	25%	4,97483	41%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	1,97483	14,131%	6,00000	50%	13,97483
13	Al	5,66839	3,00000	25%	5,66839	47%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	2,66839	18,191%	6,00000	50%	14,66839
14	Si	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
15	P	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
16	S	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
17	Cl	4,52644	3,00000	25%	4,52644	38%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	1,52644	11,285%	6,00000	50%	13,52644
18	Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	K	5,30224	3,00000	25%	5,30224	44%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	2,30224	16,097%	6,00000	50%	14,30224
20	Ca	4,19762	3,00000	25%	4,19762	35%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	1,19762	9,075%	6,00000	50%	13,19762
21	Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Ti	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
23	V	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
24	Cr	4,38467	3,00000	25%	4,38467	37%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	1,38467	10,345%	6,00000	50%	13,38467
25	Mn	4,74736	3,00000	25%	4,74736	40%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	1,74736	12,711%	6,00000	50%	13,74736
26	Fe	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
27	Co	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
28	Ni	3,81783	3,00000	25%	3,81783	32%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,81783	6,380%	6,00000	50%	12,81783
29	Cu	3,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,00000	0,0000%	6,00000	50%	12,00000
30	Zn	3,73414	3,00000	25%	3,73414	31%	12,00000	3,00000	25%	3,00000	25%	0,73414	5,765%	6,00000	50%	12,73414

Erklärung:

Σ mi

Summe der realen Massenanteile mi im Bezug auf die genaue Zusammensetzung der verwendeten chemischen Elemente

mi

Massenanteile pro Gesamtgewicht

m (i)

Massenanteile der primären Elemente

m<sub>2</sub>

Massenanteile pro HWC-Anteil

m (HcNo)

Massenanteile der sekundären Elementverbindungen

Abbildung 8.1: Reale Massenanteile für Elemente der Ordnungszahlen Z = 6 bis 30

Messvolumens zeitlich positiv bemerkbar und besticht durch ihre einfache Bauausführung.

Wie in Tabelle 3.2 auf Seite 19 schon dargestellt, kommen in der Regel mehrere Strahler in Betracht, um den unteren Energiebereich ( $< 10$  keV) sinnvoll abzudecken. Bedingt durch die niedrige Anregungsenergie von 5,8988 keV bei Eisen (Fe) 55 und der sehr geringen charakteristischen Peak-Anzahl (2 Stk.), bietet dieser Strahler das größte Potential für den Nachweis von Elementen jenseits von Natrium ( $\text{Na} = 1,0410$  keV). Einen Nachteil birgt diese Auswahl allerdings in sich, da die relativ geringe Halbwertszeit von 1001,0 Tagen den Einsatz einschränkt. Sie ist allerdings groß genug, um eine statistisch sichere Messung ohne Zerfallskorrektur durchzuführen. Leider sind Messungen die zeitlich mehr als 2 Jahre auseinander liegen nicht mehr reproduzierbar. Schon nach vier Jahren sind von der Ursprungsaktivität von Fe 55 nur noch ca. 36 % erhalten und machen eine zeitlich sinnvolle Messwertaufnahme nahezu unmöglich (siehe hierzu auch Seite 64 ff.).

Eine geringe Anzahl von charakteristischen Anregungslinien reduziert die spektralen Störeinflüsse, wie z.B. Escape-Peaks oder verhindert Korrelation mit möglichen Analyse-Peaks erheblich. Um eine mögliche Korrelation durch die Anregungslinien von Mangan (Mn) bei der Verwendung von Fe 55 zu vermeiden, wurde als zweite Quelle Plutonium (Pu) 238 ausgewählt. Mit einer Halbwertszeit von rund 32.030,0 Tagen liegt dieser Strahler im absolut statistisch konstanten Bereich und zeigt keinen Einfluss auf zeitlich divergierende Messungen. Nachteilig machen sich hierbei allerdings die hohe Anzahl von charakteristischen Peaks (5, bzw. 7 Stk.) von Uran (U) und dessen 13 Zerfallsprodukten bemerkbar. Da sich der ausgebildete Quellenbereich energetisch erst zwischen ca. 11 und 22 keV erstreckt, kann von einer Beeinträchtigung des angestrebten Analysebereiches nicht ausgegangen werden. Bei diesem Strahler sind nach Ablauf der oben erwähnten vier Jahre noch ca. 97 % der Ursprungsaktivität erhalten.

Die Kerndaten der beiden verwendeten Strahler sind in der nachfolgenden Tabelle 8.1 aufgeführt. Die Erklärung der Elementlinien-Nomenklatur befindet sich in Abbildung 14.3 im Anhang auf Seite 210.

Durch die Auswahl von Ringquellen konnte die Geometrie der Quelle-Target-Detektor - Anordnung soweit vereinfacht werden, dass eine komplizierte Ausrichtung und Justierung der drei Bauteile entfallen konnte. Auf eine Voruntersuchung zur Ermittlung der optimalen Ein- und Ausfallwinkel von Primär- und Sekundärstrahlung wurde deshalb verzichtet. Ein weiterer positiver Effekt sind die günstigen Winkelverhältnisse bei der Compton-Streuung (siehe Seite 66 ff.), welche sich wiederum positiv auf den effektiven Massenschwächungskoeffizienten  $(\mu/\rho)_{\text{Eff}}$  auswirken.

Lediglich die Feinjustierung zwischen den beiden Ringquellen und dem Detektor, sowie

Quelle	Anfangs-Aktivität	Quellenart	Strahlenart	Halbwertszeit	Einsatz-Aktivität
Fe 55	50,000 MBq	Ringquelle	$\epsilon$ (capture)	1001,00 d	50,000 MBq
Pu 238	1850,000 MBq	Ringquelle	$\alpha, \gamma$	$3,203 \cdot 10^4$ d	1492,975 MBq
	Nuklid	Linien	Energien	Wahrscheinlichkeiten	
Fe 55	Mn	Mn-L	0,60 keV	0,560000 %	
	Mn	Mn-K $_{\alpha}$	5,89 keV	24,900000 %	
	Mn	Mn-K $_{\beta}$	6,49 keV	3,400000 %	
	Mn	Mn-SK	5,96 keV	28,300000 %	
Pu 238	U	U-L $_{II}$	11,62 keV	0,250000 %	
	U	U-L $_{\alpha}$	13,60 keV	4,200000 %	
	U	U-L $_{\eta}$	15,40 keV	0,102000 %	
	U	U-L $_{\gamma}$	20,30 keV	1,150000 %	
	Pu	$\gamma$	43,50 keV	0,039500 %	
	Pu	$\gamma$	99,85 keV	0,007350 %	
	Pu	$\gamma$	152,72 keV	0,000937 %	

Tabelle 8.1: Auflistung der gebräuchlichsten Radionuklide zur primären Anregung [11]

ihre „Rückwärtige Abschirmung“ wurde untersucht. Hierbei wird der Detektor im direkten Kontakt von der Rückseite an die Ringquelle herangefahren, um den Abstand zwischen Detektor und Target zu minimieren.

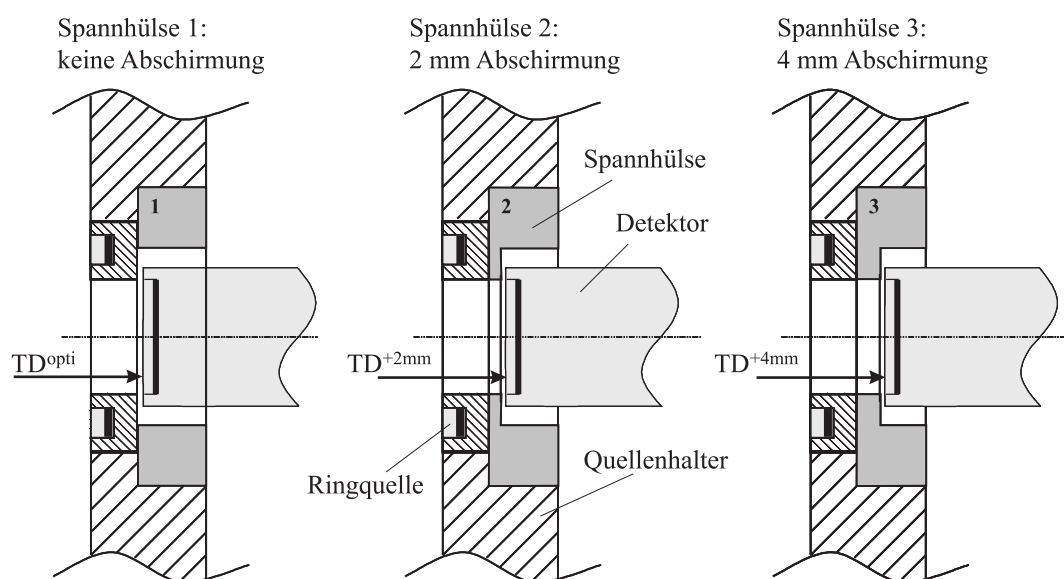
Um dies zu gewährleisten wurden spezielle Quellenhalter entwickelt, welche die Ringquellen fixieren und mit Hilfe von austauschbaren Spannhülsen aus Acrylglas (PMMA) oder Messing im Falle von Fe 55 abschirmen, so dass keine Primärstrahlung auf direktem Wege in den Detektor gelangen kann.

Die Buchsen wurden in drei Bauausführungen aus beiden Materialien hergestellt und getestet. Die Versuchsanordnung setzt eine leere Messkammer voraus, in die die Quelle ihre Strahlung abgibt. Als Ergebnis erhält man einen intensitätsstarken Peak, hervorgerufen vom Luft-Argon und die „Reflexion“ der Quellenpeaks. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Die Messergebnisse zeigen eindeutig, dass eine zusätzliche Abschirmung der Fe 55 - Ringquelle nicht erforderlich ist. Dadurch verkürzt sich der Abstand zwischen Target und Detektor um mögliche 2 bis 4 mm zu Gunsten einer besseren Intensitätsausbeute, bei geringerer Massenschwächung durch die Analysenatmosphäre. Die genauen Konstruktionen für die Ringquellen sind Abbildung 14.5 auf Seite 211 im Anhang zu entnehmen.

Auf die Untersuchung der Pu 238 - Ringquelle konnte verzichtet werden, weil aus Strah-

Buchsen-Material	Impulse N Mn, $K_{alpha}$	Messzeit [min]	Impulsrate n [1/min]	Fehler der Impulsrate	Abschirmdicke [cm]
PMMA	1851	15	123,400	0,9002 %	0,00
	1901	15	126,733	0,8883 %	0,20
	1889	15	125,933	0,8911 %	0,40
Messing	1831	15	122,067	0,9051 %	0,00
	1899	15	126,600	0,8888 %	0,20
	1820	15	121,333	0,9078 %	0,40

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Fe 55 - Quellenabschirmung mit Hilfe spez. Spannhülsen



Erklärung: TD = Abstand Target – Detektor, bei  $TD^{opti} = 14,65$  mm

Abbildung 8.2: Darstellung der verwendeten Spannhülsen zur Quellenabschirmung

lenschutzgründen beim Bau einer speziellen Kapselung aus Blei und Stahl, durch eine Spezialfirma zum Anschaffungszeitraum, auf eine vollständige Abschirmung der Gamma-Strahlung durch eine extra dicke Bleiabschirmung besonderen Wert gelegt wurde.

### 8.1.3 Auswahl und Art der Probenherstellung

Unter den diversen Möglichkeiten zur Probenherstellung, wie sie in Kapitel 7 dargestellt sind, wurde für die durchzuführenden Messungen die Variante der Pulverproben ausgewählt. Wie schon in Kapitel 7.1.2 auf Seite 94 erwähnt, kann man mit dieser Methode am ehesten lose Schüttungen simulieren, aber nicht hundertprozentig nachbilden. Dieser Kompromiss wurde notwendig durch die horizontale Ausrichtung des Detektorsystems und der damit verbundenen senkrechten Target-Anordnung. Um nun die pulverförmigen Proben im Probenhalter zu fixieren, mussten diese unter leichtem, manuellem Druck gestaucht, bzw. leicht gepresst werden. Diese Vorgehensweise war ausreichend, um das Herabfallen von Probenbestandteilen zu unterbinden. Beim Pressen musste deshalb mit größter Sorgfalt gearbeitet werden, damit es nicht beim Herabfallen zu einer Kontamination durch giftige Probensubstanzen an Detektor und Strahlenquelle kommt.

Um aus den drei oben beschriebenen Probenbestandteilen eine homogene Mischung mit einer gleichmäßigen und über die Messreihen gleich bleibende Korngrößenverteilung herzustellen, wurde die in Kapitel 7.1 beschriebene Analysenmühle des Typs A10 benutzt. Hierbei kommt es in erster Linie auf den Mischungsprozess an und nicht auf eine Feinstzerkleinerung; damit wird erreicht, dass der Korngrößeneffekt als eine Konstante mit in den Matrixeffekt eingeht, um Schwankungen diesbezüglich auszuschließen. Bei einer genügend großen Mahldauer kann ein Korngrößeneffekt, wie ihn J. Frigge [20] beschreibt, gänzlich ausgeschlossen werden. Dies ist bei diesen Untersuchungen aber nicht erwünscht, da eine quasi lose Schüttung, wie auf Förderbändern im mechanisch abgezogenen und glatt gestrichenen Bypass-Strom annähernd nachgebildet werden sollte. Die Konsequenz daraus ist eine kurze, für die Homogenität ausreichende Mahldauer (Zerkleinerungszeit)  $t_Z$  von 2,5 bis 3,0 Sekunden in der Mühle A10. Hierbei wird eine Zerkleinerung, durch die ursprünglich schon in Pulverform vorliegenden Probenbestandteile erreicht, die im Bereich des lungengängigen Staubes liegt.

Hierunter wird im Allgemeinen die Größe PM 10 (Particulate Matter) verstanden, bei einem aktuellen, gesetzlichen Grenzwert von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in der Atemluft. Der inhalationsfähige Feinstaub weist hierbei eine ungefähre Korngröße von  $\text{ca. } < 10 \mu\text{m}$  und der lungengängige Feinstaub von  $\text{ca. } < 2,5 \mu\text{m}$  auf; von Grobstaub spricht man bei Stäuben ab einer Größe von  $> 10 \mu\text{m}$ .

Die mittleren Durchmesser der analysierten, repräsentativen Proben ( $t_Z = 3 \text{ sec}$ ) weisen

eine Korngrößenverteilung von ca.  $2,941 \mu\text{m} \triangleright D(v, 0,1)$ ,  $8,171 \mu\text{m} \triangleright D(3, 2)$ ,  $56,354 \mu\text{m} \triangleright D(v, 0,5)$  und  $162,663 \mu\text{m} \triangleright D(4, 3)$  bis  $488,304 \mu\text{m} \triangleright D(v, 0,9)$  auf, dies ist exemplarisch für sieben Zerkleinerungszeiten in Abbildung 10.7 auf Seite 175 graphisch dargestellt.

Eine genaue Beschreibung der oben herangezogenen Ergebnisstatistik der Korngrößenuntersuchung befindet sich in Kapitel 9.3 auf Seite 126 ff.

Die relevanten Massenanteile der Probenbestandteile wurden mit Hilfe einer handelsüblichen Analysenwaage AT 201 der Firma METTLER TOLEDO bestimmt. Diese Präzisionswaage arbeitet mit einer vollautomatischen, motorischen Selbstjustierung mit eingebauten Gewichten, innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 0,03 \text{ mg}$  (bis  $10 \text{ g}$ ) in einem Betriebstemperatur-Fenster von  $10 - 30^\circ \text{ C}$ . Außerdem verfügt die benutzte Waage über eine Langzeitstabilität von  $\pm 1,5 \text{ ppm}$ , bei einer maximalen Temperaturdrift von  $\pm 1,5 \text{ ppm pro } (^\circ \text{ C})$ . Diese Arbeitsdaten sind unabhängig von der geographischen Lage und der Meereshöhe.

Die Anteile der Zusatzelemente (Tabelle 8.3, Seite 106) und die konstanten Probenanteile (S u. HWC) wurden letztendlich mit einer Genauigkeit von  $0,01 \text{ mg}$  bestimmt und bilden die Grundlage für die Untersuchung des Matrixeffektes.

Die Zugabe von HWC-Wachs erfüllte bei der Probenherstellung beide oben beschriebenen Aufgaben. Denn durch die Feinstzerkleinerung der gemischten Probenbestandteile kam es zu statischen Aufladungen einiger Proben, welches sich dadurch äußerte, dass eine Verpressung durch seitliches „Ausstauben“ nicht möglich war. Diesbezüglich musste ein Bindemittel eingesetzt werden, welches darüber hinaus auch als Verdünnungsmittel dient.

## **8.2 Beschreibung des Versuchsaufbaues / Materialien, Radionuklidstrahler**

Zur Elementanalyse von Proben mittels der Röntgenfluoreszenz-Analytik werden folgende Grundbauteil-Komponenten benötigt. Hierzu gehört ein Detektorsystem mit einem Vielkanalanalysator zur Auswertung der Messimpulse, eine Primärstrahlenquelle zur Elementanregung, ein Probenbehälter welcher die entstehende Strahlung nach außen abschirmt und gegebenenfalls ein Hochvakuum-System um in untere Energiebereiche vorzudringen.

Nachdem wie in Kapitel 8.1 beschrieben die Grundvoraussetzungen für die Analyse geschaffen worden sind, werden nun die Bauteilkomponenten aufeinander abgestimmt. Mit Hilfe einer verschiebbaren Detektoreinheit können für die Analysen verschiedene Proben-



Z	Element i	Zusammensetzung n	relative Atommasse A <sub>r</sub>	Σ A <sub>r</sub> (n)	% - Massenanteil	realer Massenanteil m <sub>i</sub> [g]	Σ <sub>i</sub> m <sub>i</sub> [g]
6	C Kohlenstoff	Graphit	- 12,01100	- 12,01100	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
7	N Stickstoff	nicht möglich	-	-	-	-	-
8	O Sauerstoff	nicht möglich	-	-	-	-	-
9	F Fluor	NaF 1 : 1	22,98977 - 18,99840	41,98817	54,75297% - 45,24703%	3,630269 - 3,00000	6,63027
10	Ne Neon	nicht möglich	-	-	-	-	-
11	Na Natrium	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2 : 2 : 4	22,98977 12,01100 15,99940	133,99914	34,31331% 17,92698% 47,75971%	3,00000 1,56735 4,17561	8,74296
12	Mg Magnesium	MgO 1 : 1	24,30500 - 15,99940	40,30440	60,30359% - 39,69641%	3,00000 - 1,97483	4,97483
13	Al Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 : 3	26,98154 - 15,99940	101,96128	52,92507% - 47,07493%	3,00000 - 2,66839	5,66839
14	Si Silicium	≥ 99,00%	- 28,08550	- 28,08550	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
15	P Phosphor	H <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 97,00%	- 30,97376	- 30,97376	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
16	S Schwefel	elementar	- 32,06600	- 32,06600	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
17	Cl Chlor	NH <sub>4</sub> Cl 1 : 4 : 1	14,00700 1,00800 35,45300	53,49200	26,1852% 7,5376% 66,2772%	1,18526 0,34118 3,00000	4,52644
18	Ar Argon	nicht möglich	-	-	-	-	-
19	K Kalium	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2 : 1 : 3	39,09830 12,01100 15,99940	138,20580	56,5798% 8,6907% 34,7295%	3,00000 0,46080 1,84144	5,30224
20	Ca Calcium	CaO 1 : 1	40,07800 - 15,99940	56,07740	71,4691% - 28,5309%	3,00000 - 1,19762	4,19762
21	Sc Scandium	nicht lieferbar	-	-	-	-	-
22	Ti Titan	H <sub>2</sub> 8,50%	- 47,88000	- 47,88000	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
23	V Vanadium	99,50%	- 50,94150	- 50,94150	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
24	Cr Chrom	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 : 3	51,99610 - 15,99940	151,99040	68,4202% - 31,5798%	3,00000 - 1,38467	4,38467
25	Mn Mangan	MnO <sub>2</sub> 1 : 2	54,93800 - 15,99940	86,93680	63,1930% - 36,8070%	3,00000 - 1,74736	4,74736
26	Fe Eisen	99,50%	- 55,84700	- 55,84700	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
27	Co Cobalt	≥ 99,00%	- 58,93320	- 58,93320	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
28	Ni Nickel	NiO 1 : 1	58,69000 - 15,99940	74,68940	78,5788% - 21,4212%	3,00000 - 0,81783	3,81783
29	Cu Kupfer	99,70%	- 63,54600	- 63,54600	- 100,0000%	- 3,00000	3,00000
30	Zn Zink	ZnO 1 : 1	65,38000 - 15,99940	81,37940	80,3397% - 19,6603%	3,00000 - 0,73414	3,73414

Abbildung 8.3: Reale Anteile in den erstellten Probenmatrizes (Z = 6 bis 30)



behälter, aus unterschiedlichen Materialien und Abmessungen an den Detektor luftdicht angeflanscht werden. Dies ermöglicht die Verwendung verschiedener Primärstrahlenquellen unterschiedlicher Größen und Aktivitäten, bzw. Primärenergien, um eine effektive Abschirmung aus Strahlenschutzgesichtspunkten zu ermöglichen. Beim Wechsel der einzelnen Bauteilkomponenten kann der Detektor auf einfache Art, mit Hilfe einer Handkurbel und eines flexiblen Faltenbalgs, sowie eines Absperrschiebers auch unter Vakuumbedingungen für den Austausch zurückgefahren werden (Abbildung 8.4).

Entscheidend für die Genauigkeit der Analyse im unteren Elementbereich ( $< 10$  keV) sind allerdings die verwendeten Probenbehälter-Materialien, denn sämtliche gängigen Werkstoffe, wie nichtrostende Chrom-Nickelstähle, Messing oder Eisen die hierfür in Frage kommen, liegen energetisch im beschriebenen Bereich und würden ihrerseits durch die Primärstrahlung angeregt werden. Eine sinnvolle Bestimmung der Art und der Zusammensetzung der Proben kann dann nicht mehr gewährleistet werden. Abhilfe kann hier nur eine Beschichtung der kritischen Materialien oder eine gezielte Auswahl an Messkammer-Einsätzen schaffen. Wenn die Untersuchung von Proben energetisch gesehen nur oberhalb einer Energie von 1,0410 keV (Na -  $K_{\alpha}$ ,  $Z = 11$ ) entsprechend ihrer Matrixzusammensetzung durchgeführt werden sollen, so ist es sicherlich sinnvoll die Messkammer mit Kunststoff auszukleiden, oder eine einfache Messkammer aus geeigneten Kunststoff herzustellen, damit keine störenden Equipment-Peaks auftreten. Eine Auskleidung kann aus Stabilitätsgründen notwendig werden, wenn unter Vakuum gemessen werden soll, weil ein Kunststoff nicht den sicherheitstechnischen Anforderungen eines Vakuumbehälters entspricht. Die Abschirmung gegen Strahlung kann bei hochenergetischen Quellen durch die zusätzliche Verwendung einer „Bleiburg“ gewährleistet werden.

Als Messkammer-Materialien kommen Kunststoffe in Frage, die Aufgrund ihrer Zusammensetzungen ausschließlich Elemente enthalten, die unterhalb einer Ordnungszahl von 11 liegen. Hierzu zählen Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Makromolekül-Bestandteile dieser Kunststoffe sind hauptsächlich Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), des Weiteren gehören zusätzlich Sauerstoff (O) bei PET und PC, sowie Stickstoff (N) bei PA zu den Molekülbestandteilen. Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid (PVC) und Polytetrafluorethylen (PTFE) kommen als Auskleidungsmaterial nicht in Frage, da sie Chlor- und Fluoratome enthalten.

Anhand der geeigneten Kunststoffe wurde das leicht spanend zu verarbeitende Plexiglas (PMMA) als Behältermaterial ausgewählt, aus dem zusätzlich Quellen-, Probenhalter

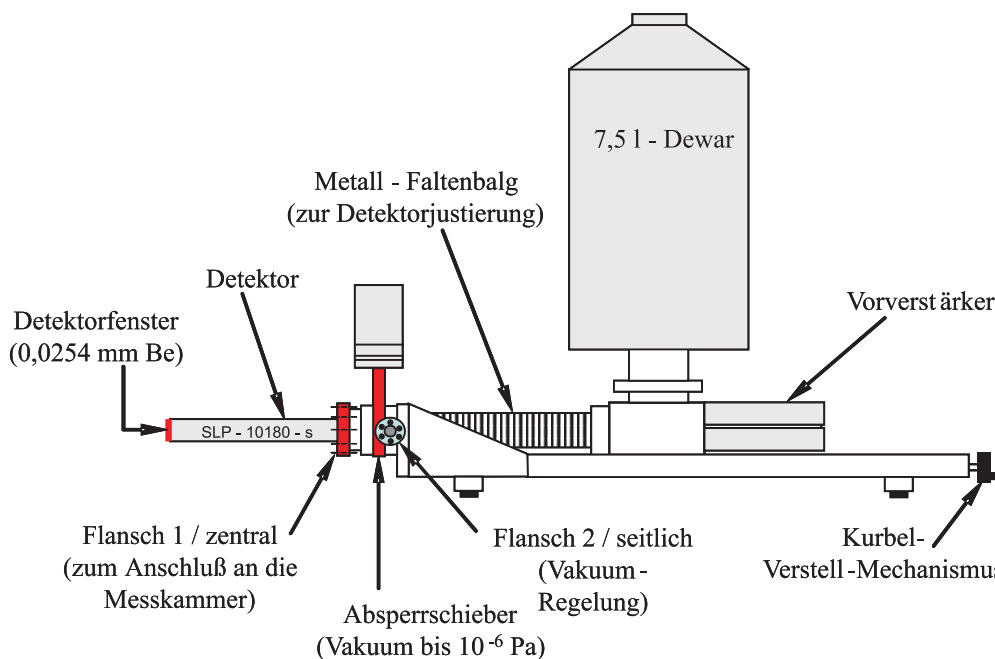


Abbildung 8.4: Verschiebbare Detektor/Dewar-Einheit der Firma Ortec AMETEC

und Probenschälchen hergestellt wurden.

Zur Untersuchung von Elementen unterhalb der Ordnungszahl 11 wurde auf Reineisen zurückgegriffen, denn eine Beschichtung mittels der Galvanik oder Blattgoldbelegungen erwiesen sich als unvorteilhaft. Blattgold scheidet als geeignetes Material aus Gründen seiner M-Linie mit 2,1229 keV aus, obwohl ohne weiteres ausreichende Schichtdicken zur Überdeckung des Trägermaterials aufgetragen werden können. Die Blattdicke einer Blattgoldfolie (64 cm<sup>2</sup>, 251,9 mg) mit einer Reinheit von 23 3/4 Karat (98,96 %) liegt bei ca. 2,04040 µm, welche mit einer Fixierflüssigkeit (Kleber, Anlegeöl) auf Alkydharz-Basis (Verdünner: Citrus-Terpentin) aufgebracht werden müssen.

Sollte dennoch auf eine Goldbeschichtung zurückgegriffen werden, so kann das Fixiermittel, welches aus Phthalsäure (Dicarbonsäure, -COOH-Gruppe), Glycerin (aliphatischer Alkohol, -CHOH-Gruppe) und Fettsäuren (-CH-COOH-Gruppen) besteht, hinsichtlich der Primärstrahlen-Anregung als unbedenklich eingestuft werden, welches eine Analyse des Harzes auf einen Plexiglasträger bestätigt hat (siehe hierzu Abbildung 8.5).

Mit Hilfe der Galvanik können prinzipiell geeignete Elemente, wie z.B. Nickel (Ni) oder Zink (Zn) auf ein Trägermaterial aufgebracht werden, welche keine störenden Elementlinien verursachen, aber die Schichtdicke ist hier durch das Verfahren selbst begrenzt und liegt bei ca. 40 µm, welches sich durch ein „Verbrennen“, bzw. Korrodieren der beschichteten Oberfläche bemerkbar macht. Welche Schichtdicken für eine vollständige Überdeckung erforderlich sind, wurde in Kapitel 9.1 untersucht.

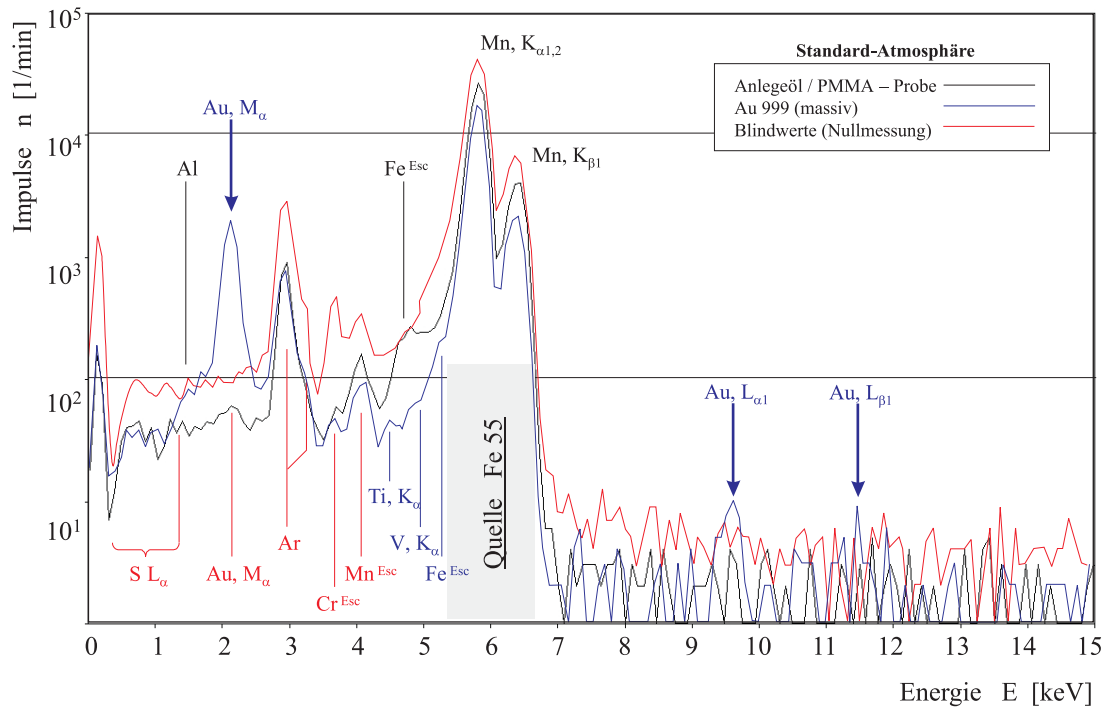


Abbildung 8.5: Qualitatives Untersuchungsergebnis des Gold - Fixiermittels

Eine allgemeingültige Lösung für den gesamten Energiebereich, hinsichtlich der Behältermaterialien scheint es nicht zu geben, so muss entweder ein schneller Austausch von Behältereinsetzen vorgesehen werden, oder eine eindeutige Entscheidung über den zu untersuchenden Energiebereich, bzw. den Elementen im Vorfeld getroffen werden. Nur so kann ein geeignetes Messkammermaterial für die Anwendung festgelegt werden.

Wenn die Zielsetzung der Analysen allerdings bei einer Energie unterhalb von 1,0410 keV ( $\text{Na} - K_{\alpha}$ ,  $Z = 11$ ) liegt, so scheidet PMMA als Messkammermaterial ebenfalls aus, bedingt durch die Kohlenstoffatome in den Makromolekülketten. Als Ersatz muss nun ein Material gefunden werden, welches möglichst rein ist und keine störenden Peaks im Analysebereich verursacht. Hierfür bietet sich Reineisen (RE), mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % Eisen an, welches durch seine energetische Peaklage mit der Anregungsquelle (Fe 55) am besten harmonisiert. Damit liegt das RE praktisch analysenrein vor, welches eine Grundvoraussetzung für die exakte Elementanalyse darstellt. Die entstehenden Elementpeaks sind nicht voneinander trennbar und werden somit vom Vielkanalanalysator als einen Peak betrachtet. In einem Auszug aus der Gesamttabelle der Fluoreszenzenenergien sind in Tabelle 8.3 einmal exemplarisch die betreffenden Elementlinien dargestellt. Weiterhin ist aus der Tabelle 8.3 ersichtlich, dass Legierungen wie Messing und Bronze, sowie Silber als Messkammermaterialien ebenfalls nicht besonders gut geeignet sind.

Laut Herstellerangaben der AK Steel GmbH sind störende Begleitelemente im RE zwar

Z	Element	energetische Elementlinien - Lage [keV]						
		$K_{\beta 1}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}^{Esc}$	$K_{\alpha 1}^{Esc}$
25	Mn Mangan	6,4905	5,8988	5,8877	0,6488	0,6374	4,6545	4,1588
26	Fe Eisen	7,0580	6,4038	6,3908	0,7185	0,7050	5,2220	4,6639
29	Cu Kupfer	8,9053	8,0478	8,0278	0,9498	0,9297	7,0694	6,3078
30	Zn Zink	9,5720	8,6389	8,6158	1,0347	1,0117	7,8320	6,8989
50	Sn Zinn	28,4860	25,2713	25,0440	3,6628	3,4440	26,7460	23,5313
47	Ag Silber	24,9424	22,1629	21,9903	3,1509	2,9843	23,2024	20,4229

Tabelle 8.3: Auflistung der betreffenden Röntgenfluoreszenzlinien für Messkammermaterialien

vorhanden, aber in so geringen Prozentanteilen, dass eine nachteilige Beeinflussung der Analysen vernachlässigt werden kann. Als Folge dessen zeichnet sich Armco Reineisen (American Rolling Mill Company) durch seine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. In Tabelle 8.4 ist für Armco Reineisen das entsprechende Analysenergebnis aufgeführt. Aus dem Lieferprogramm wurden für die Herstellung von Quellen-, Probenhalter und Probenschälchen Stabstahl und für die Behälterauskleidung warmgewalzte Bleche aus Armco Reineisen ausgewählt.

Typ, % Max.	C	Mn	P	S	N	Cu	Co	Sn
3, < %	0,003	0,060	0,009	0,005	0,004	0,009	-	0,005
4, < %	0,003	0,040	0,004	0,003	0,004	0,009	0,003	0,005

Tabelle 8.4: Analysenergebnis Armco Reineisen der Firma AK Steel / typische Mittelwerte

Ein Vergleich der Spektren von RE mit handelsüblichem Eisen zeigt eindeutig die Vorteile dieses Materials, denn der so genannte Nullpunktspeak Kanal (0 - 1) ist bei RE sehr viel weniger stark ausgeprägt als normalerweise. Außerdem weist das Spektrum auf Grund der hohen Reinheit weniger Begleitpeaks (Al, As, Pb, Bi, Ag) auf.

Der direkte Versuchsaufbau gestaltet sich nach Abbildung 8.6 wie schon erwähnt, in einen Messkammerteil inklusive Quelle und Target und in das angeflanschte Detektorsystem. Target, Quelle und Detektor sind in der Messkammer auf eine Höhe ausgerichtet, so dass der Mittelpunkt des Targets mit der Quelle und dem Detektor übereinstimmt, um eine Streuung der Sekundärstrahlung am Zählrohrmantel weitgehend zu verhindern. Ein wichtiger konstruktiver Punkt ist hierbei der gewählte Durchmesser des Targets (47 mm) und der Ringquelle ( $d_a^{RQ} = 38$  mm,  $d_i^{RQ} = 22,5$  mm), welcher kleiner als der des Detektormantels ( $d_a^D = 29$  mm) ist. Dies bedeutet, dass die einfallende Sekundärstrah-

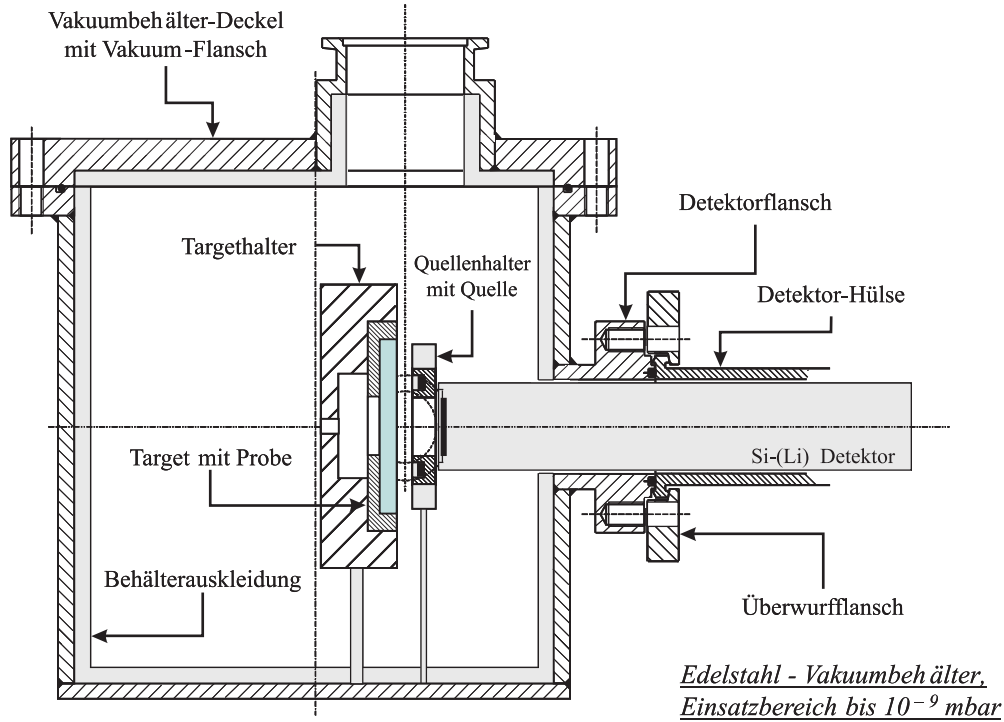


Abbildung 8.6: Messkammeraufbau mit Proben- und Quellenhalter

lung zu 99 % nur auf das Detektorfenster aus Beryllium (Be) trifft.

Durch die Verwendung von zwei verschiedenen Strahlern wurde eine Anpassung der Quellenhalterung notwendig, denn die Laborstrahler haben nicht die gleichen Proportionen. Ziel dieser Anpassung ist die Einhaltung der gleichen Flächendichte des Luftspaltes zwischen Target und Detektor (TD). Dies konnte allerdings aufgrund der spezifischen Bauform der Strahler Fe 55 und Pu 238 nicht genau eingehalten werden. Somit ergibt sich zwischen beiden Strahlern eine Differenz von  $\bar{x}_{ges} = 0,711 \text{ mg/cm}^2$ . Durch die Verwendung von variablen Abstandshaltern kann der optimale Anregungsabstand ermittelt werden (siehe Kapitel 9.2) und einmal ermittelt auch garantiert werden, so dass der Abstand zwischen Quelle und Target (QT) für sämtliche Messungen konstant bleibt. Dieser Abstand QT kann der Abbildung 9.3 auf Seite 134 für die einzelnen Fluoreszenz - Energiebereiche entnommen werden. Bezogen auf die Gesamtflächendichte  $\bar{x}_{ges}^j$  gelten diese Ergebnisse sowohl für die Fe 55 -, als auch für die Pu 238 - Ringquelle. Auf Grundlage der unterschiedlichen Abstände TD verhalten sich die Flächendichten  $\bar{x}_{Luft}^j$  der betreffenden Luftspalte im Hinblick auf die Gesamtschwächung der Sekundärstrahlung nach folgenden Formeln:

$$\bar{x}_{ges}^j = \rho \cdot x_{ges} \quad \left[ \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right] \quad (8.1)$$

$$\bar{x}_{ges}^j = \bar{x}_i + \bar{x}_{Luft}^j + \bar{x}_{Fenster}^{Be} \quad \text{hier mit: } \bar{x}_i \equiv \bar{x}_{Ni(Nickel)} \quad (8.2)$$

Die Flächendichte des Detektorfensters  $\bar{x}_{Fenster}^{Be}$  berechnet sich hiermit nach Formel 8.1 zu 4,699 mg/cm<sup>2</sup> und stellt zusammen mit dem betreffenden Luftspalt (s. Abbildung 8.7 und 8.8) eine Konstante dar. Damit gilt nach Formel 8.2 für die Geometrie der Fe 55 - Quellenanordnung die Beziehung  $\bar{x}_{ges}^{Fe} = \bar{x}_{Ni} + 6,593 \text{ mg/cm}^2$  und für die entsprechende Pu 238 - Quellenanordnung  $\bar{x}_{ges}^{Pu} = \bar{x}_{Ni} + 7,304 \text{ mg/cm}^2$ .

Die verschiedenen Messgeometrien sind prinzipiell in den Abbildungen 8.7 und 8.8 auf den nachfolgenden Seiten 113 und 114 dargestellt.

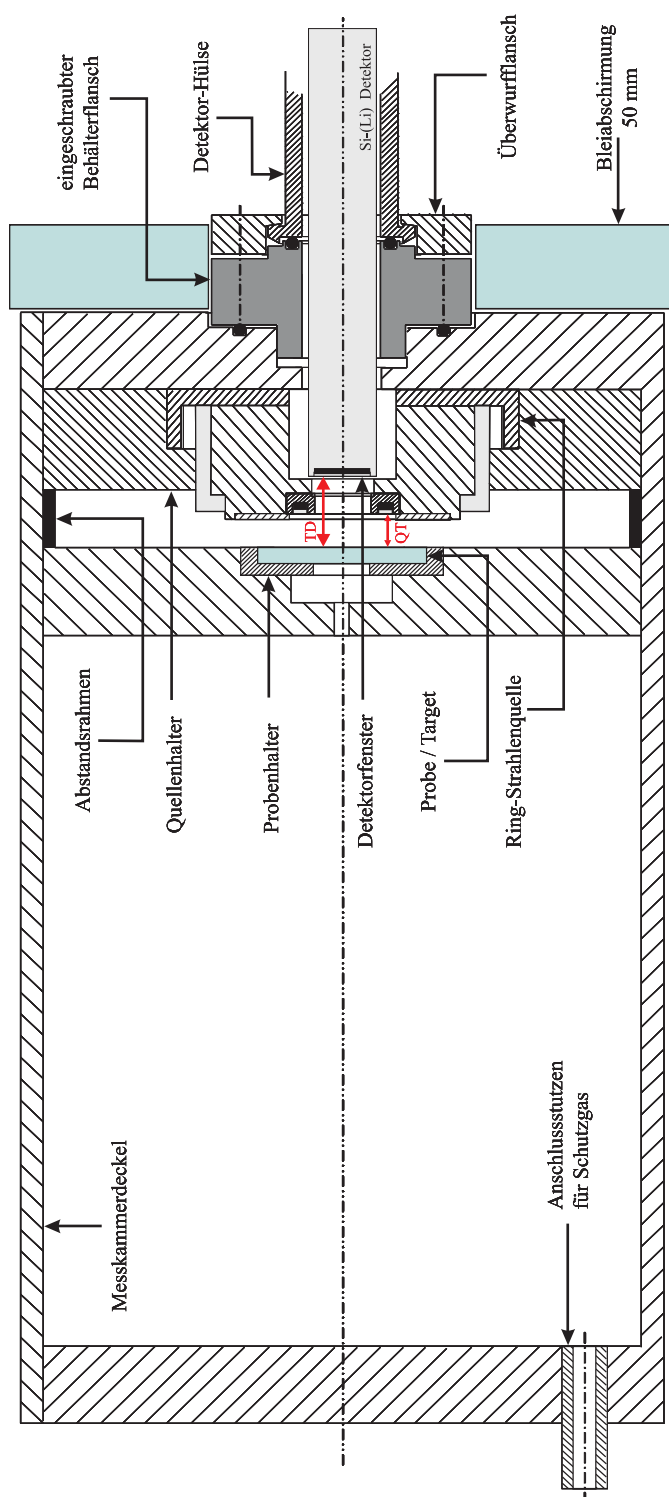
## 8.3 Beschreibung des Analysebereiches

Der untersuchte Analysebereich erstreckt sich wie schon mehrfach erwähnt, unterhalb von 10 keV, welches einer Ordnungszahl von  $Z = 30$ , Zink (Zn) entspricht. Dieser Bereich kann mit den ausgewählten Strahlern ausreichend abgedeckt werden, bei Pu 238 unterhalb der Anregungsenergien ab ca. 10,5 keV und bei Fe 55 unterhalb von 5,8877 keV für die  $K_{\alpha 2}$  - Linie. Damit ist die Fe 55 - Quelle für kleinste Fluoreszenzenenergien besser geeignet, als die Pu 238 - Quelle.

Nachteilig für die Elementanalyse in diesem Bereich sind nicht nur die schon dargestellten Matrixeffekte, sondern auch die abnehmenden Energieabstände zwischen den Elementlinien bezogen auf die Ordnungszahl. Hierbei sollen nur solche Linien, wie die  $K_{\alpha}$  - Linien betrachtet werden, die eine große relative Intensität haben, im Durchschnitt  $\geq 100 \%$  bezogen auf die Ausbeute.

Sind bei Zink (Zn,  $Z = 30$ ) und Kupfer (Cu,  $Z = 29$ ) die Elementpeaks für eine eindeutige Identifizierung 0,5911 keV voneinander getrennt, so beträgt der Energieabstand zwischen Phosphor (P,  $Z = 15$ ) und Silicium (Si,  $Z = 14$ ) nur noch 0,2737 keV und verringert sich zwischen Stickstoff (N,  $Z = 7$ ) und Kohlenstoff (C,  $Z = 6$ ) auf 0,1154 keV, mit weiter abnehmender Tendenz für die Ordnungszahlen bis zu  $Z = 3$ . Die Problematik der energetisch zusammenrückenden Ordnungszahlen ist in den Abbildungen 8.9 und 8.10 dargestellt.

Unter Berücksichtigung der effektiven Halbwertsbreiten der ermittelten Elementpeaks von einer nahezu konstanten Breite zwischen 0,410 - 0,190 keV, ist eine Trennung und eindeutige Identifizierung potentiell benachbarter Elemente ab Magnesium (Mg,  $Z = 12$ ) nicht mehr durchführbar, es sei denn, es handelt sich hierbei um eine nicht vollständig



Ringquelle Pu 238: QT = 8,00 mm

= const.

TD = 8,00 mm + 12,15 mm

= 20,15 mm

$\bar{x}_{\text{Luft}} = 1,293 \text{ kg/m}^3 \cdot 2,015 \text{ cm}$

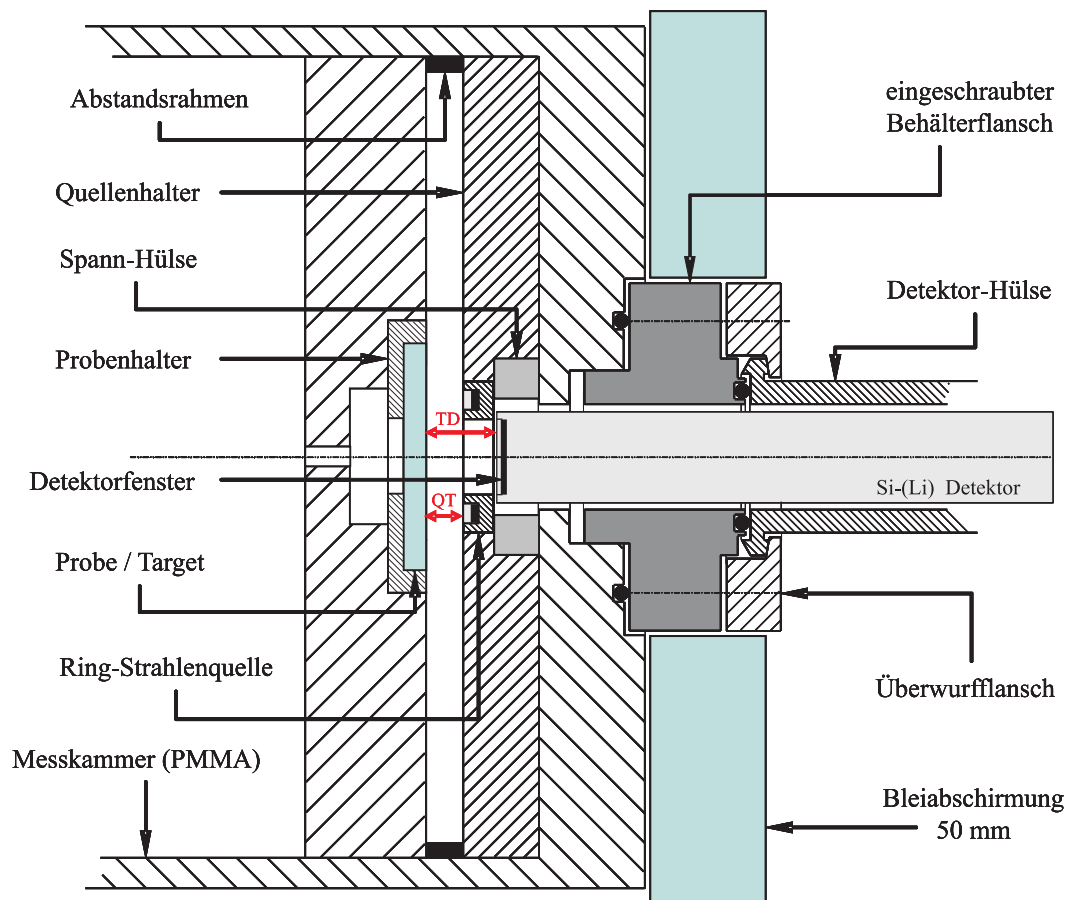
= 2,605 mg/cm<sup>2</sup>

$\Rightarrow \bar{x}_{\text{Diff}} = 0,711 \text{ mg/cm}^2$  (Differenz zu Fe 55)

Erklärung:

QT = Abstand zwischen Quelle und Target, TD = Abstand zwischen Target und Detektor

Abbildung 8.7: Plexiglas - Messkammeraufbau mit Proben- und Quellenhalter



Ringquelle Fe 55:

$$QT = 8,00 \text{ mm}$$

$$= \text{const.}$$

$$TD = 8,00 \text{ mm} + 6,65 \text{ mm}$$

$$= 14,65 \text{ mm}$$

$$\bar{x}_{\text{Luft}} = 1,293 \text{ kg/m}^3 \cdot 1,465 \text{ cm}$$

$$= 1,894 \text{ mg/cm}^2$$

$$\Rightarrow \bar{x}_{\text{Diff}} = 0,711 \text{ mg/cm}^2 \quad (\text{Differenz zu Pu 238})$$

Erklärung:

QT = Abstand zwischen Quelle und Target

TD = Abstand zwischen Target und Detektor

Abbildung 8.8: Darstellung der RFA mit Laborgeräten (Fe 55) / Plexiglas - Messkammer



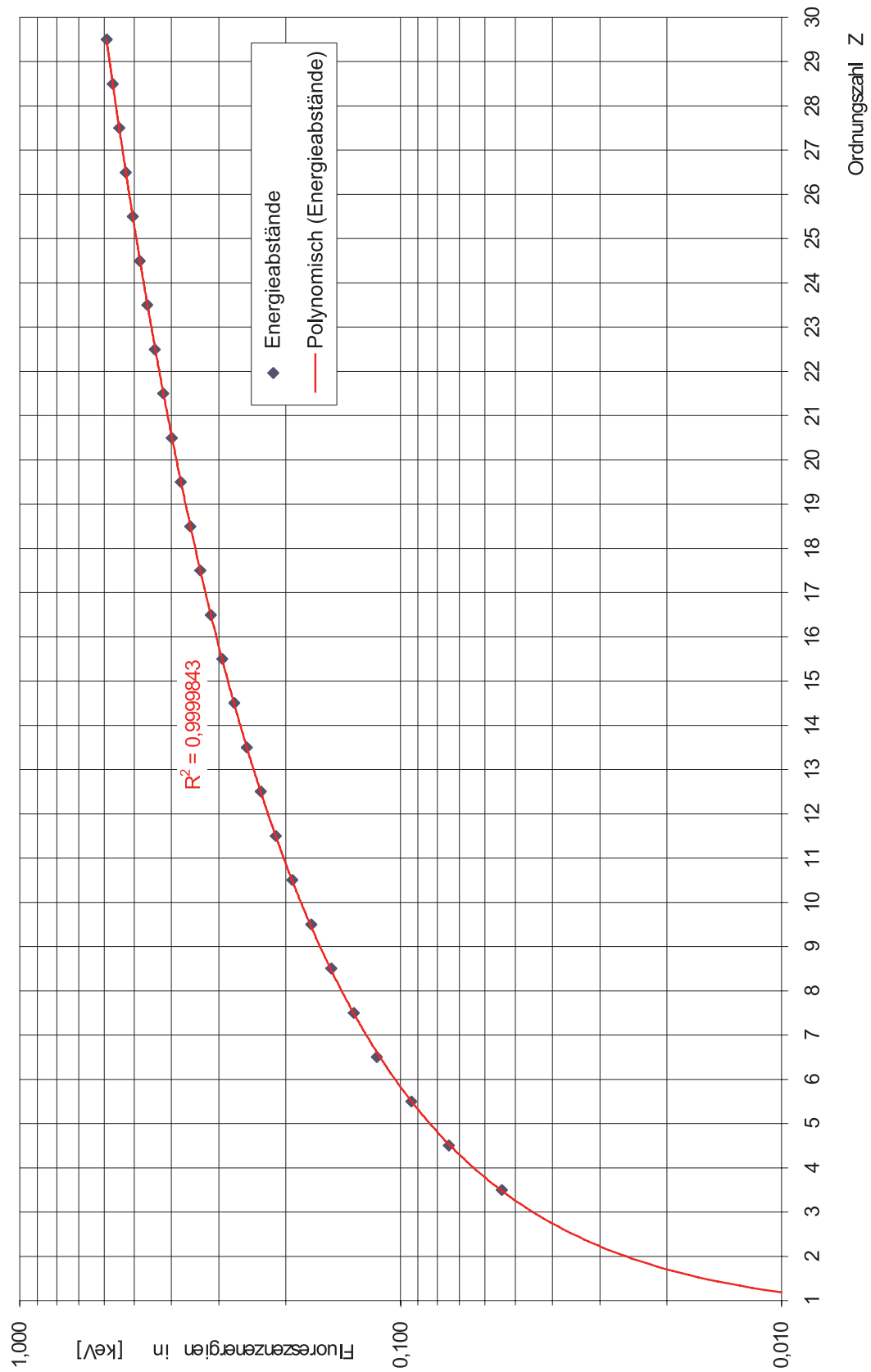


Abbildung 8.9: Darstellung der Energieabstände zwischen den Elementlinien

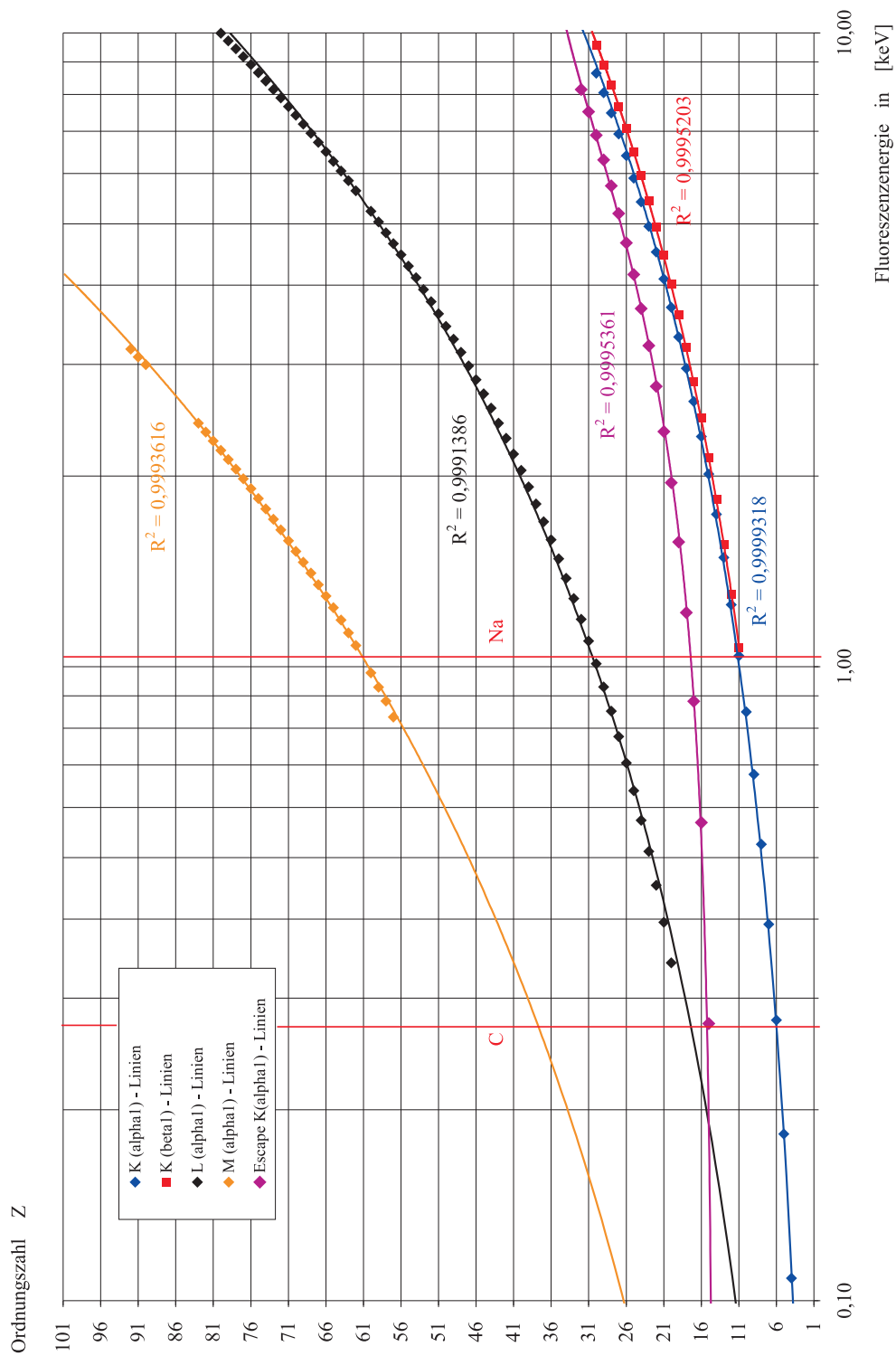


Abbildung 8.10: Ordnungszahlen und Fluoreszenzenergien im unteren Energiebereich

unbekannte Probe.

Hinzu kommen mögliche M - Linien (relative Intensität bei 100 %) der Elemente von Wismuth (Bi,  $Z = 83$ ) bei 2,4226 keV bis zu Lanthan (La,  $Z = 57$ ) bei 0,8330 keV, die zwischen den schon ohnehin dicht gedrängten  $K_\alpha$  - Linien liegen. Darüber hinaus können die  $L_{\alpha 1}$  - Linien mit einer relativen Intensität von durchschnittlich 111 % in einem Energiebereich von 2,2932 keV, stellvertretend für Molybdän (Mo,  $Z = 42$ ) bis zu 0,3413 keV für Calcium (Ca,  $Z = 20$ ) im Analysebereich registriert werden.

Intensitäten über 100 % sind durch Kettenanregungen von energetisch höher liegenden Linien zu erklären, die sich zur Aktivität der Anregungsquelle addieren.

Bisher unberücksichtigt sind dabei mögliche Escape-Peaks von Zink bis Phosphor, in einem Energiebereich von dementsprechend 6,8989 bis 0,2737 keV. Diese dicht gedrängten potentiellen Elementlinien sind in Abbildung 8.11 auf Seite 118 und darüber hinaus in den Abbildungen 14.7 bis 14.12 im Anhang dargestellt.

Aus der Abbildung 8.11 wird deutlich, dass für potentielle Fluoreszenzstrahlungen unterhalb einer Ordnungszahl von ca.  $Z = 18$  (grauer Bereich) die Elementlinien im Analysebereich so dicht gedrängt beieinander liegen, dass eine Linientrennung bei unbekannten Proben nicht mehr möglich ist, da das Auflösungsvermögen von SiLi - Detektoren zwischen 0,14 und 0,15 keV liegt, wie in der beschriebenen Abbildung als „Energie-Fenster“ dargestellt ist.

Neben dieser dichten Abfolge der Elementlinien kommt noch erschwerend hinzu, dass auch Elemente in der Quellenummantelung und aus dem Inneren des Detektors durch die einfallende Sekundärstrahlung angeregt werden. Die gemessene Intensität dieser „Equipment-Peaks“ entspricht annähernd denen von potentiellen Analysen-Peaks in einer ungefähren Konzentration von  $< 25$  % Massenanteilen in der Probe. Damit ist eine genaue Kenntnis der verwendeten Equipment-Materialien unbedingt erforderlich und macht darüber hinaus eine vergleichende Blindwertmessung im Vorfeld der Analyse, mit parallelem oder späterem Abgleich notwendig. Zur Vervollständigung potentieller Peaks sind in Tabelle 8.5 sämtliche Equipment-Elemente für die verwendeten Bauteile der Versuchsanordnung aufgeführt.

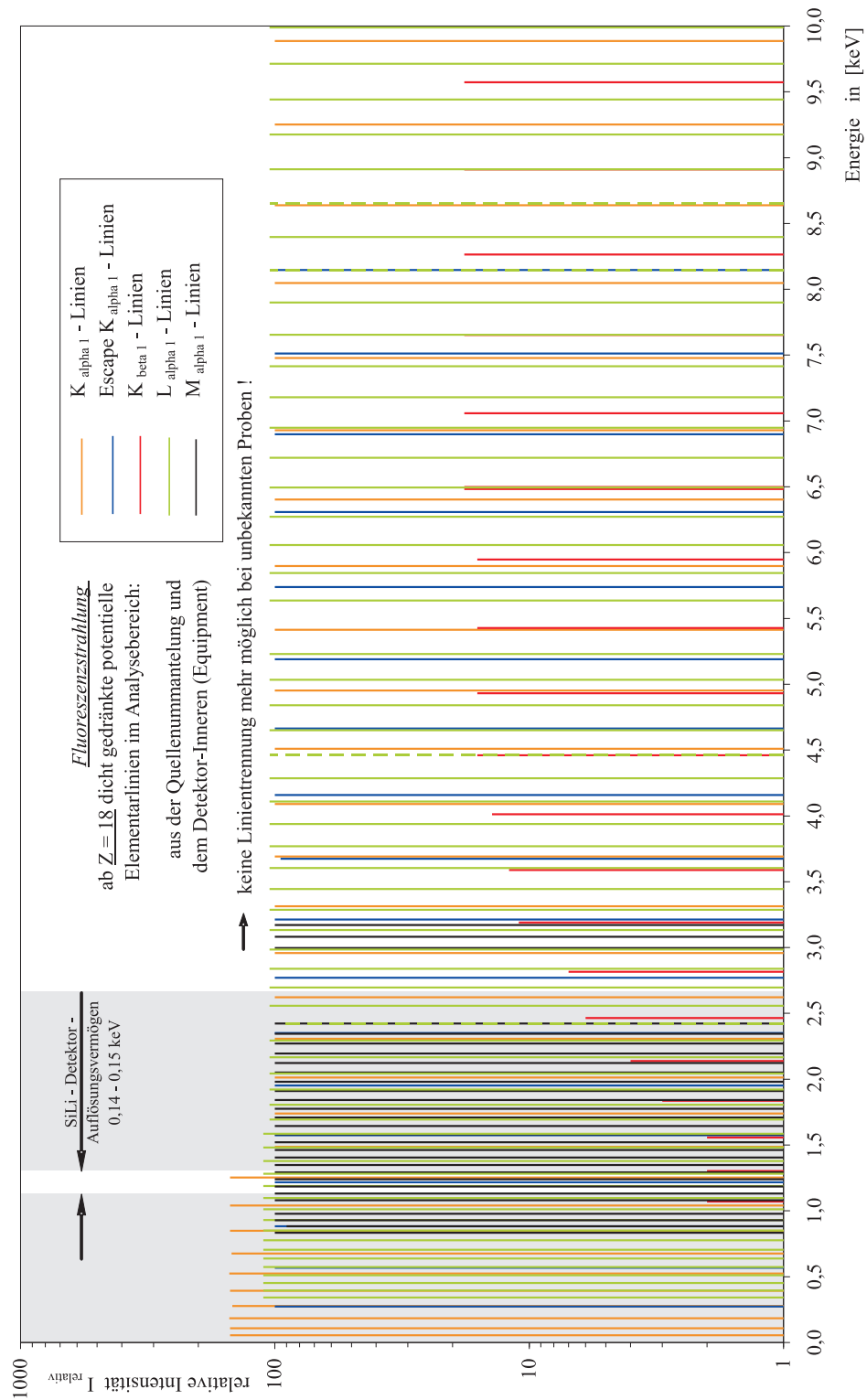


Abbildung 8.11: Darstellung der potentiellen Elementlinien im unteren Energiebereich

Bauteil	Material / Zweck	Z	Elemente	relev. Fluoreszenzenergien	
				K <sub>alpha1</sub>	L <sub>alpha1</sub>
Fe - Quelle	rostfreier Stahl - selten - - selten - - selten - - selten - - selten -	4	Beryllium (Be)	0,1085 keV	-
		29	Kupfer (Cu)	8,0478 keV	0,9297 keV
		24	Chrom (Cr)	5,4147 keV	0,5728 keV
		14	Silicium (Si)	1,7400 keV	-
		22	Titan (Ti)	4,5108 keV	0,4522 keV
		23	Vanadium (V)	4,9522 keV	0,5113 keV
		25	Mangan (Mn)	5,8988 keV	0,6374 keV
		27	Cobalt (Co)	6,9303 keV	0,7762 keV
	Wolfram-Legierung (WolfMet)	28	Nickel (Ni)	7,4782 keV	0,8515 keV
		42	Molybdän (Mo)	17,4793 keV	2,2932 keV
		74	Wolfram (W)	8,3976 keV	1,7754 keV
		26	Eisen (Fe)	6,4038 keV	0,7050 keV
		28	Nickel (Ni)	7,4782 keV	0,8515 keV
		29	Kupfer (Cu)	8,0478 keV	0,9297 keV
		42	Molybdän (Mo)	17,4793 keV	2,2932 keV
		42	Molybdän (Mo)	17,4793 keV	2,2932 keV
Pu - Quelle	Eisen-Legierung	24	Chrom (Cr)	5,4147 keV	0,5728 keV
		26	Eisen (Fe)	6,4038 keV	0,7050 keV
		28	Nickel (Ni)	7,4782 keV	0,8515 keV
		29	Kupfer (Cu)	8,0478 keV	0,9297 keV
		30	Zink (Zn)	8,6389 keV	1,0117 keV
		82	Blei (Pb)	10,5515 keV	2,3455 keV
Detektor	Teflon (PTFE)	6	Kohlenstoff (C)	0,2770 keV	-
		9	Fluor (F)	0,6768 keV	-
	Kühlfuß	13	Aluminium (Al)	1,4867 keV	-
	Kontakt	29	Kupfer (Cu)	8,0478 keV	0,9297 keV
		49	Indium (In)	24,2097 keV	3,2869 keV
		79	Gold (Au)	9,7133 keV	2,1229 keV
Behälter	Plexiglas (PMMA)	1	Wasserstoff (H)	-	-
		6	Kohlenstoff (C)	0,2770 keV	-
		8	Sauerstoff (O)	0,5249 keV	-
	Armco Reineisen Detektor-Matrix	26	Eisen (Fe)	6,4038 keV	0,7050 keV
		13	Aluminium (Al)	1,4867 keV	-
		-	Fe - Escape	4,6639 keV	-

Tabelle 8.5: Elementeauflistung der verwendeten Bauteile / kritische Energien

## 9 Durchgeführte Messungen

Die nachfolgend beschriebenen Messreihen können in Voruntersuchungen und in Hauptuntersuchungen im unteren Energiebereich ( $E < 10,0$  keV) unterteilt werden.

Die **Voruntersuchungen** erstrecken sich über die „*Optimierung von Bauteilmaterialien*“, welche mit Hilfe einer Schichtdickenbestimmung unter Verwendung einer galvanischen Nickelbeschichtung (Ni) auf einem Messingträger (Cu, Zn) durchgeführt wurden, bis zu Untersuchungen von Pulverschüttungen hinsichtlich des „*Korngrößeneinflusses auf Matrixelemente*“ mittels einer Korngrößenanalyse unter Bezugnahme der relevanten Grenzkorngröße.

Zu den **Hauptuntersuchungen** gehört die Untersuchung von „*Matrixeffekten*“ unter Verwendung verschiedener Anregungs-Elemente der Ordnungszahlen  $Z = 11$  bis 30, bei gleichzeitiger Beobachtung einer scheinbar schwankenden Konzentration  $C_i$  eines Analyten  $i$  mit einer vorgegebenen, konstanten Konzentration von 25 Massen-%.

Des Weiteren wird hier der Nachweis von Elementen durch die Aufnahme von „*Spektren unterschiedlicher Ordnungszahlen*“ von  $Z = 6$  bis 30, unter Verwendung verschiedener Analyseatmosphären geführt. Hierbei handelt es sich um eine Standardatmosphäre (STA, Luft), eine Helium-Schutzgasatmosphäre (He-SG) und um eine Vakuumatmosphäre (VA).

### 9.1 Eignungsprüfung möglicher Messkammermaterialien

Wie in Kapitel 8.2 kurz angedeutet kann die Problematik der Messkammermaterialien prinzipiell durch eine galvanische Beschichtung unterschiedlicher Beschichtungsmaterialien gelöst werden, wenn sichergestellt werden kann, dass eine energetische Abdeckung des Trägermaterials mit der Galvanik realisierbar ist. Für dieses Verfahren kommen sämtliche, in der Galvanik eingesetzten Elektrolyte in Frage, je nach Art und Ordnungszahl der zu analysierenden Proben. Geeignete Elektrolyte sind vorzugsweise neben Aluminium (Al,  $Z = 13$ ) in drei ausgeprägten Gruppen anzutreffen und erstrecken sich in der ersten Gruppe von Chrom (Cr,  $Z = 24$ ) bis Zink (Zn,  $Z = 30$ ), in der zweiten Gruppe

von Ruthenium (Ru,  $Z = 44$ ) bis Antimon (Sb,  $Z = 51$ ) und in der dritten Gruppe von Wolfram (W,  $Z = 74$ ) bis hin zu Wismuth (Bi,  $Z = 83$ ).

Exemplarisch für die Überprüfung wurde das Element Nickel (Ni,  $Z = 28$ ) ausgewählt, welches auf einem Messingträger (Cu, Zn) mit vier unterschiedlichen Schichtdicken galvanisch aufgetragen wurde. Zur Analyse wurden die beiden im Vorfeld beschriebenen Anregungsquellen Fe 55 und Pu 238 eingesetzt, bei einer Messzeit von 120 Minuten unter Verwendung einer Fehlergenauigkeit von  $3\sigma$  (siehe hierzu Kapitel 10.2), welche für die Berechnung einer Soll-Messzeit bei einem angestrebten Fehler von 1,00 % herangezogen wurde.

Zur Überprüfung der Ni - Schichtdicken wurden die Elementlinien von Cu  $K_\alpha$ , sowie Zn  $K_\alpha$  und  $-K_\beta$  benutzt. Des Weiteren dienten die Ni  $K_\alpha$ - und die Ar  $K_\alpha$  - Linie darüber hinaus als Hinweis für die Genauigkeit der durchgeführten Messungen. Dabei muss der ermittelte Argon (Ar) - Wert bei sämtlichen Messungen, bedingt durch seine unveränderbare Konzentration in der Luft, bei genügender Messzeit nahezu konstant sein, welches sich durch eine gute Korrelation der Messergebnisse bemerkbar macht. Die Messergebnisse der relevanten Impulsraten sind in den beiden nachfolgenden Tabellen aufgeführt; Tabelle 9.1 enthält die Daten bei einer Anregung mit Fe 55 und Tabelle 9.2 die bei einer Anregung mit Pu 238.

Berücksichtigt man nun die in der Galvanik technisch realisierbaren Nickelschichtdicken, so ergeben sich für die Beschichtung, beim verwendeten Messingträger (Cu, Zn) Schichtdicken von ca. 25 - 50  $\mu\text{m}$ . Die oben erwähnten Elektrolytgruppen und ihr potenzielles Massenschwächungsvermögen sind in Abbildung 9.1 auf Seite 122 aufgeführt. Daraus abgeleitet, lassen sich die Massenschwächungskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ) für verschiedene Elektrolyte in Abhängigkeit der Fluoreszenzenergien von Kupfer (Cu) und Zink (Zn) für den verwendeten Messingträger bestimmen. Denn diesen unerwünschten Fluoreszenzlinien gilt der Aufwand der Abschirmung.

Die Untersuchungen ergeben für die erforderlichen Nickel-Abschirmdicken  $x_{max}$  in  $[\mu\text{m}]$ , in Abhängigkeit von den Fluoreszenzenergien und den verwendeten Anregungsquellen, einheitliche Tendenzen. Um die Cu  $K_\alpha$ -Linie abzuschirmen müsste die Ni-Schichtdicke 123,027  $\mu\text{m}$  (Fe 55), bzw. 207,131  $\mu\text{m}$  (Pu 238) betragen, welches mit Nickel nicht realisiert werden kann. Abhilfe kann hier nur ein anderer Elektrolyt der drei ausgeprägten Gruppen, mit einem höheren Massenschwächungsvermögen schaffen.

Prinzipiell konnte mit dieser Voruntersuchung gezeigt werden, dass eine galvanische Beschichtung des Messkammermaterials zur Abschirmung unerwünschter Fluoreszenzlinien möglich ist.

in der Galvanik technisch realisierbare Nickelschichtdicken:

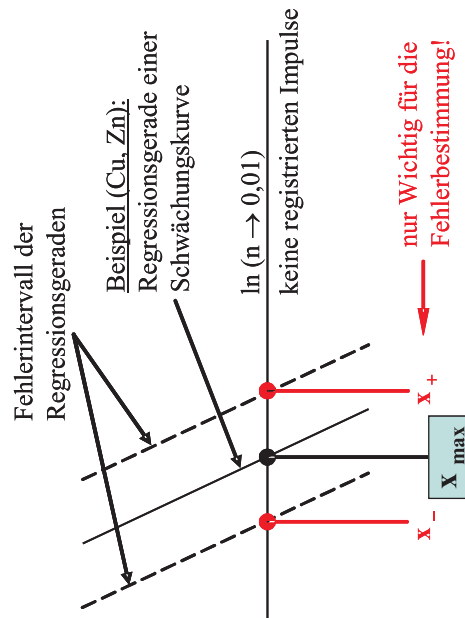
hier auf Messingträger (Cu, Zn)

ca. 25 – 50 µm

- geeignete Elektrolyte:

—	Aluminium (Al, Z = 13)		niedrige Massenschwächung	( 28,07 – 46,81 cm <sup>2</sup> /g)
<b>1. Gruppe:</b>	Chrom (Cr, Z = 24)	bis	Zink (Zn, Z = 30)	<b>sehr hohe Massenschwächung</b> (154,20 – 316,10 cm <sup>2</sup> /g)
			<b>Ausnahmen:</b> Ni, Cu, Zn	( 34,35 – 56,26 cm <sup>2</sup> /g)
<b>2. Gruppe:</b>	Ruthenium (Ru, Z = 44)	bis	Antimon (Sb, Z = 51)	hohe Massenschwächung (105,00 – 243,30 cm <sup>2</sup> /g)
<b>3. Gruppe:</b>	Wolfram (W, Z = 74)	bis	Wismut (Bi, Z = 83)	hohe Massenschwächung (104,50 – 232,70 cm <sup>2</sup> /g)

Massenschwächungskoeffizienten (µ/ρ) für versch. Elektrolyte				
Energie:	8,0478 keV	8,6389 keV	9,5720 keV	
Nickel (Ni)	46,69 cm <sup>2</sup> /g	302,20 cm <sup>2</sup> /g	233,50 cm <sup>2</sup> /g	
Kupfer (Cu)	50,00 cm <sup>2</sup> /g	40,84 cm <sup>2</sup> /g	242,50 cm <sup>2</sup> /g	
Zink (Zn)	56,26 cm <sup>2</sup> /g	46,05 cm <sup>2</sup> /g	34,35 cm <sup>2</sup> /g	



Erforderliche Nickelschichtdicken x <sub>max</sub> [µm]			
Elementlinie	Energie	Fe 55	Pu 238
Cu K <sub>a</sub> Messing-Träger	8,0478 keV	123,027 µm	207,131 µm
Zn K <sub>a</sub> Messing-Träger	8,6389 keV	57,032 µm	61,102 µm
Zn K <sub>β</sub> Messing-Träger	9,5720 keV	32,175 µm	27,240 µm

Abbildung 9.1: Galvanische Schichtdicken-Analyse / (Nickel) Ni - Galvanisierung



Z		Schicht d [ $\mu\text{m}$ ]	$\bar{x}_{ges}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	Totzeit $\tau$ [%]	Messzeit t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	Fläche N <sub>Netto</sub>	Impulsrate n <sub>Netto</sub> [min <sup>-1</sup> ]	Soll - Messzeit f (1%), t [Tage]
28	Ni (K <sub><math>\alpha</math></sub> )	1,00	7,484	0,21	120	57	0,475	74	0,617	131,579
		3,00	9,266	0,21	120	68	0,567	90	0,750	110,294
		5,00	11,048	0,20	120	112	0,933	146	1,217	66,964
		10,00	15,503	0,19	120	173	1,442	242	2,017	43,353
29	Cu (K <sub><math>\alpha</math></sub> )	1,00	7,484	0,21	120	223	1,858	286	2,383	33,632
		3,00	9,266	0,21	120	209	1,742	234	1,950	35,885
		5,00	11,048	0,20	120	189	1,575	237	1,975	39,683
		10,00	15,503	0,19	120	149	1,242	181	2,508	50,336
30	Zn (K <sub><math>\alpha</math></sub> )	1,00	7,484	0,21	120	114	0,950	95	0,792	65,789
		3,00	9,266	0,21	120	110	0,917	127	1,058	68,182
		5,00	11,048	0,20	120	81	0,675	180	1,500	92,593
		10,00	15,503	0,19	120	51	0,425	78	0,650	147,059
30	Zn (K <sub><math>\beta</math></sub> )	1,00	7,484	0,21	120	13	0,108	49	0,408	576,923
		3,00	9,266	0,21	120	9	0,075	65	0,542	833,333
		5,00	11,048	0,20	120	10	0,083	93	0,775	750,000
		10,00	15,503	0,19	120	5	0,042	40	0,333	1500,000
18	Ar (K <sub><math>\alpha</math></sub> )	1,00	7,484	0,21	120	2681	22,342	4304	35,867	2,797
		3,00	9,266	0,21	120	2755	22,958	4438	36,983	2,722
		5,00	11,048	0,20	120	2731	22,758	4364	36,367	2,746
		10,00	15,503	0,19	120	2802	23,350	4632	38,600	2,677

Tabelle 9.1: Messergebnisse der Ni - Galvanisierung / Fe 55 - Quelle

Z		Schicht d [ $\mu\text{m}$ ]	$\bar{x}_{ges}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	Totzeit $\tau$ [%]	Messzeit t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	Fläche N <sub>Netto</sub>	Impulsrate n <sub>Netto</sub> [min <sup>-1</sup> ]	Soll - Messzeit f (1%), t [min]
28	Ni (K $_{\alpha}$ )	1,00	8,195	0,21	120	290433	4840,550	445297	7421,617	18,593
		3,00	9,977	0,21	120	474467	7907,783	691197	11519,950	11,381
		5,00	11,759	0,20	120	884011	14733,517	1362856	22714,267	6,109
		10,00	16,214	0,19	120	1328708	22145,133	2129011	35483,517	4,064
29	Cu (K $_{\alpha}$ )	1,00	8,195	0,21	120	3091419	51523,650	5148769	85812,817	1,747
		3,00	9,977	0,21	120	2944893	49081,550	4745724	79095,400	1,834
		5,00	11,759	0,20	120	3119754	51995,900	4916907	81948,450	1,731
		10,00	16,214	0,19	120	2563718	42728,633	3900312	65005,200	2,106
30	Zn (K $_{\alpha}$ )	1,00	8,195	0,21	120	2341440	39024,000	3614075	60234,583	2,306
		3,00	9,977	0,21	120	2059962	34332,700	3176350	52939,167	2,621
		5,00	11,759	0,20	120	1924921	32082,017	2945143	49085,717	2,805
		10,00	16,214	0,19	120	1235452	20590,867	1859731	30995,517	4,371
30	Zn (K $_{\beta}$ )	1,00	8,195	0,21	120	161536	2692,267	1857763	30962,717	33,429
		3,00	9,977	0,21	120	143460	2391,000	1632757	27212,617	37,641
		5,00	11,759	0,20	120	140505	2341,750	1513908	25231,800	38,433
		10,00	16,214	0,19	120	97084	1618,067	955864	15931,067	55,622
18	Ar (K $_{\alpha}$ )	1,00	8,195	0,21	120	4185	69,750	3906	65,100	1290,323
		3,00	9,977	0,21	120	4067	67,783	4066	67,767	1327,760
		5,00	11,759	0,20	120	4118	68,633	3705	61,750	1311,316
		10,00	16,214	0,19	120	3969	66,150	4147	69,117	1360,544

Tabelle 9.2: Messergebnisse der Ni - Galvanisierung / Pu 238 - Quelle

## 9.2 Bestimmung der optimalen Messgeometrie

Bei einer Anregungsform auf einer Ebene, bei der Ringquelle, Detektor und Target auf einer horizontalen Achse positioniert liegen, stellt sich ein Optimum für die maximal erzielbare Intensität der Fluoreszenzstrahlung nur unter ganz bestimmten Messabständen ein. Diese Messabstände sind direkt abhängig vom Massenschwächungskoeffizienten der Analysenatmosphäre, sowie von der Streuung der primären und sekundären Strahlung. Annähernd optimale Werte wurden durch folgende Messungen (Tabelle 9.3 - 9.7) ermittelt.

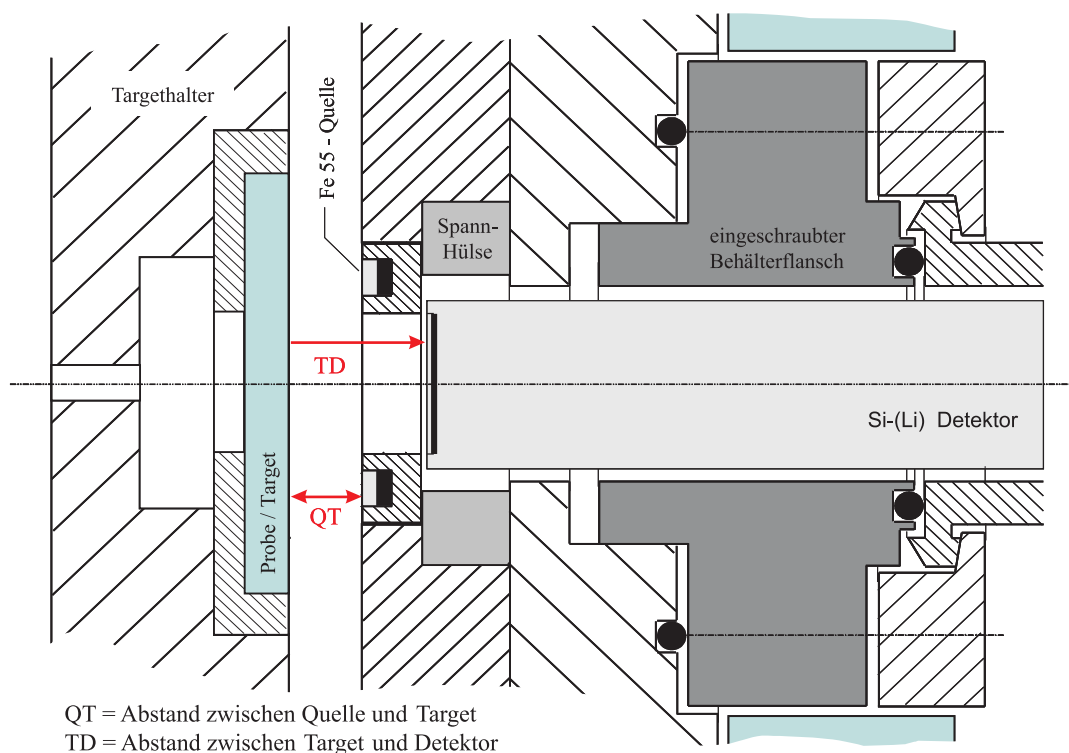


Abbildung 9.2: Detailansicht der Quellen - Target - Detektor-Anordnung

Hierfür fand ein 47 mm - Target Verwendung, welches mit neun Probenelementen bestückt wurde, die in einer Konzentration von 100 % zur Messung vorlagen. Das Hauptaugenmerk dieser Teilmessung lag auf der niederenergetischen Hälfte des „Unteren Energiebereiches“ bis hin zu Titan ( $Ti = 4,5108 \text{ keV}$ ). Betrachtet wurden hierbei die  $K_{\alpha}$  - Linie der jeweiligen Elemente und als Referenz die Anregungslinie der Fe 55 - Quelle ( $Mn K_{\alpha}$  - Linie). Der mittlere relative Fehler der Impulsrate wurde mit einer Fehlergenauigkeit

von  $1\sigma$  berechnet, welches der Standardabweichung für die Abschätzung des optimalen Abstandes entspricht.

Das Ergebnis der Untersuchungen der Abstandsoptimierung kann direkt aus den Tabellen (**fett gedruckt**) abgelesen werden und ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Es weist einen annähernd polynomischen Verlauf mit einem Plateau und einem direkt daran anschließendem Steilanstieg auf. Für die Auswertung wurden die maximalen Impulsraten  $n$  der verwendeten Elemente und die damit verbundenen entscheidenden Messabstände QT (Quelle-Target) über die Energie der Fluoreszenzstrahlung aufgetragen.

Als Auszug aus Tabelle 9.5 soll nun in Tabelle 9.8 auf Seite 132 exemplarisch das Element Schwefel (S,  $Z = 16$ ) näher betrachtet werden.

Der optimale Abstand QT (siehe hierzu Abbildung 9.2 auf Seite 125) ergibt sich nicht zu einem konstanten Wert, sondern verändert sich bedingt durch den Massenschwächungskoeffizienten der Analysenatmosphäre; bei dieser Messreihe handelte es sich um die Standardatmosphäre „Luft“. Dies bedeutet, dass der optimale Abstand QT mit geringer werdender Fluoreszenzstrahlung der Elemente (bzw. der Ordnungszahlen  $Z$ ) abnimmt. Bei einer Fluoreszenzenergie zwischen 2,30 und 3,80 keV ist der Einfluss von eher untergeordneter Rolle, da sich hier die Auswirkungen des Massenschwächungskoeffizienten und der ansteigenden Fluoreszenzstrahlung die Waage halten. Eine maximale Intensität der Peaks ist somit bei einem Abstand  $QT = 8,0$  mm zu erwarten. Im Gegensatz dazu steht der Energiebereich unterhalb von 1,40 keV, hier ist die „Abschattung“ des Targets durch die Quelle entscheidend, so dass in den Detektor keine Strahlung mehr einfallen kann. Dies ist unabhängig von der Verringerung des Massenschwächungskoeffizienten durch einen kleineren Luftspalt. Dementsprechend stellt sich auch hier ein Optimum ein, welches bei annähernd  $QT = 5,0$  mm als Konstante (hier eine Parallele zur x - Achse) anzutreffen ist.

## 9.3 Überprüfung des Korngrößeneinflusses bei der Probenherstellung in Verbindung mit dem Matrixeffekt

Ein genaues Wissen über den Korngrößeneinfluss der Proben auf die Impulsrate / Intensität der Elementlinien ist von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der Messergebnisse. Denn komplett verschiedene Korngrößenverteilungen beeinflussen das Analysespektrum nachhaltig, so dass unterschiedliche Spektren nicht mehr miteinander zu vergleichen sind. Wie in Kapitel 8.1.3 auf Seite 104 erläutert, ist eine gleich bleibende

74 mm Target		Messabstände		Zeiten		Mg = 1,2536 keV			Mn = 5,8988 keV		
Z	Element ( $K_{\alpha}$ -Linie)	in [mm]		Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]
12	Magnesium (Mg)	01	7,65	0,00	420	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		02	8,65	0,00	420	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		03	9,65	0,02	420	499	1,1881	4,4766	54698	130,2333	0,4276
		04	10,65	0,03	420	626	1,4905	4,4766	61457	146,3262	0,4034
		05	11,65	0,04	420	<b>662</b>	<b>1,5762</b>	4,1959	112680	268,2857	0,2979
		06	12,65	0,05	420	626	1,4905	3,9968	115354	274,6524	0,2944
		07	13,65	0,05	420	605	1,4405	3,9344	115990	276,1667	0,2936
		08	14,65	0,05	420	594	1,4143	3,8866	<b>168193</b>	<b>400,4595</b>	0,2438
		09	15,65	0,09	420	579	1,3786	4,1559	160523	382,1976	0,2496
		10	16,65	0,09	420	477	1,1357	4,5787	153030	364,3571	0,2556
						Al = 1,4867 keV			Mn = 5,8988 keV		
13	Aluminium (Al)	01	7,65	0,00	240	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		02	8,65	0,01	240	769	3,2042	3,6061	2102	8,7583	2,1811
		03	9,65	0,02	240	4387	18,2792	1,5098	22837	95,1542	0,6617
		04	10,65	0,03	240	7119	29,6625	1,1852	35357	147,3208	0,5318
		05	11,65	0,04	240	<b>10254</b>	<b>42,7250</b>	0,9875	66147	275,6125	0,3888
		06	12,65	0,06	240	9754	40,6417	1,0125	94113	392,1375	0,3260
		07	13,65	0,07	240	9632	40,1333	1,0189	<b>138114</b>	<b>575,4750</b>	0,2691
		08	14,65	0,07	240	8123	33,8458	1,1095	131110	546,2917	0,2762
		09	15,65	0,07	240	7034	29,3083	1,1923	116881	487,0042	0,2925
		10	16,65	0,05	240	5695	23,7292	1,3251	86632	360,9667	0,3398

Tabelle 9.3: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55

74 mm Target		Messabstände		Zeiten		Si = 1,7400 keV			Mn = 5,8988 keV		
Z	Element ( $K_{\alpha}$ -Linie)	in [mm]		Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]
14	Silicium (Si)	01	7,65	0,01	83,33	151	1,8120	8,1379	240	2,8800	6,4550
		02	8,65	0,01	83,33	2334	28,0080	2,0699	1215	14,5800	2,8689
		03	9,65	0,01	83,33	6933	83,1960	1,2010	3326	39,9120	1,7340
		04	10,65	0,03	83,33	11168	134,0160	0,9463	7815	93,7800	1,1312
		05	11,65	0,04	83,33	13299	159,5880	0,8671	11840	142,0800	0,9190
		06	12,65	0,05	83,33	<b>14746</b>	<b>176,9520</b>	0,8235	<b>15773</b>	<b>189,2760</b>	0,7962
		07	13,65	0,05	83,33	13457	161,4840	0,8620	14805	177,6600	0,8219
		08	14,65	0,05	83,33	11866	142,3920	0,9180	12850	154,2000	0,8822
		09	15,65	0,01	83,33	10523	126,2760	0,9748	11312	135,7440	0,9402
		10	16,65	0,05	83,33	9780	117,3600	1,0112	9886	118,6320	1,0057
						P = 2,0137 keV			Mn = 5,8988 keV		
15	Phosphor (P)	01	7,65	0,00	33,33	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		02	8,65	0,01	33,33	1695	50,8500	2,4289	740	22,2000	3,6761
		03	9,65	0,02	33,33	6132	183,9600	1,2770	1786	53,5800	2,3662
		04	10,65	0,04	33,33	9852	295,5600	1,0075	2430	72,9000	2,0286
		05	11,65	0,05	33,33	13452	403,5600	0,8622	3293	98,7900	1,7426
		06	12,65	0,06	33,33	14758	442,7400	0,8232	4081	122,4300	1,5654
		07	13,65	0,07	33,33	<b>15239</b>	<b>457,1700</b>	0,8101	4919	147,5700	1,4258
		08	14,65	0,07	33,33	14719	441,5700	0,8243	<b>5721</b>	<b>171,6300</b>	1,3221
		09	15,65	0,07	33,33	13675	410,2500	0,8551	5263	157,8900	1,3784
		10	16,65	0,07	33,33	13029	390,8700	0,8761	5012	150,3600	1,4125

Tabelle 9.4: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55

74 mm Target		Messabstände		Zeiten		S = 2,3078 keV			Mn = 5,8988 keV		
Z	Element ( $K_{\alpha}$ -Linie)	in [mm]		Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]
16	Schwefel (S)	01	7,65	0,00	21,67	22	1,0154	21,3201	10	0,4615	31,6228
		02	8,65	0,01	21,67	1839	84,8769	2,3319	347	16,0154	5,3683
		03	9,65	0,04	21,67	6514	300,6462	1,2390	896	41,3538	3,3408
		04	10,65	0,07	21,67	11885	548,5385	0,9173	1567	72,3231	2,5262
		05	11,65	0,09	21,67	15550	717,6923	0,8019	1929	89,0308	2,2768
		06	12,65	0,11	21,67	18377	848,1692	0,7377	2222	102,5538	2,1214
		07	13,65	0,11	21,67	19389	894,8769	0,7182	2602	120,0923	1,9604
		08	14,65	0,12	21,67	<b>19474</b>	<b>898,8000</b>	0,7166	<b>2867</b>	<b>132,3231</b>	1,8676
		09	15,65	0,11	21,67	18622	859,4769	0,7328	2669	123,1846	1,9356
		10	16,65	0,11	21,67	17869	824,7231	0,7481	2838	130,9846	1,8771
					Cl = 2,6224 keV			Mn = 5,8988 keV			
17	Chlor (Cl)	01	7,65	0,00	13,33	57	4,2750	13,2453	9	0,6750	33,3333
		02	8,65	0,01	13,33	1754	131,5500	2,3877	130	9,7500	8,7706
		03	9,65	0,05	13,33	5926	444,4500	1,2990	365	27,3750	5,2342
		04	10,65	0,10	13,33	11464	859,8000	0,9340	797	59,7750	3,5422
		05	11,65	0,14	13,33	15072	1130,4000	0,8145	1261	94,5750	2,8161
		06	12,65	0,16	13,33	16718	1253,8500	0,7734	1735	130,1250	2,4008
		07	13,65	0,18	13,33	18097	1357,2750	0,7434	1905	142,8750	2,2911
		08	14,65	0,18	13,33	<b>18789</b>	<b>1409,1750</b>	0,7295	1923	144,2250	2,2804
		09	15,65	0,18	13,33	18489	1386,6750	0,7354	<b>2035</b>	<b>152,6250</b>	2,2168
		10	16,65	0,18	13,33	17796	1334,7000	0,7496	1947	156,0250	2,2663

Tabelle 9.5: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55

74 mm Target		Messabstände		Zeiten		K = 3,3138 keV			Mn = 5,8988 keV		
Z	Element ( $K_{\alpha}$ -Linie)	in [mm]		Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]	Impulse N	Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	rel. Fehler [%]
19	Kalium (K)	01	7,65	0,00	5,00	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		02	8,65	0,01	5,00	410	82,0000	4,9386	17	3,4000	24,2536
		03	9,65	0,09	5,00	3699	739,8000	1,6442	136	27,2000	8,5749
		04	10,65	0,19	5,00	7390	1478,0000	1,1633	286	57,2000	5,9131
		05	11,65	0,29	5,00	11078	2215,6000	0,9501	470	94,0000	4,6127
		06	12,65	0,37	5,00	14007	2801,4000	0,8449	605	121,0000	4,0656
		07	13,65	0,48	5,00	17932	3586,4000	0,7468	663	132,6000	3,8837
		08	14,65	0,50	5,00	<b>18275</b>	<b>3655,0000</b>	0,7397	<b>826</b>	<b>165,2000</b>	3,4794
		09	15,65	0,47	5,00	17441	3488,2000	0,7572	819	163,8000	3,4943
		10	16,65	0,46	5,00	17082	3416,4000	0,7651	805	161,0000	3,5245
						Ca = 3,6917 keV			Mn = 5,8988 keV		
20	Calcium (Ca)	01	7,65	0,00	10,00	-	-	0,0000	-	-	0,0000
		02	8,65	0,12	10,00	7312	731,2000	1,1695	256	26,5000	6,1430
		03	9,65	0,28	10,00	20317	2031,7000	0,7016	406	40,6000	4,9629
		04	10,65	0,45	10,00	32454	3245,4000	0,5551	556	55,6000	4,2409
		05	11,65	0,57	10,00	41167	4116,7000	0,4929	722	72,2000	3,7216
		06	12,65	0,68	10,00	49465	4946,5000	0,4496	962	96,2000	3,2241
		07	13,65	0,73	10,00	52957	5295,7000	0,4345	1229	122,9000	2,8525
		08	14,65	0,74	10,00	53506	5350,6000	0,4323	<b>1674</b>	<b>167,4000</b>	2,4441
		09	15,65	0,74	10,00	<b>56310</b>	<b>5631,0000</b>	0,4214	1295	129,5000	2,7789
		10	16,65	0,71	10,00	26044	2604,4000	0,6196	923	92,3000	3,2915

Tabelle 9.6: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55



74 mm Target		Messabstände		Zeiten		Ti = 4,5108 keV			Mn = 5,8988 keV		
Z	Element ( $K_{\alpha}$ -Linie)	in [mm]		Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]
22	Titan (Ti)	01	7,65	0,00	5,00	48	9,6000	0,0000	10	2,0000	31,6228
		02	8,65	0,01	5,00	607	121,4000	4,0589	87	17,4000	10,7211
		03	9,65	0,09	5,00	3123	624,6000	1,7894	415	83,0000	4,9088
		04	10,65	0,20	5,00	6826	1365,2000	1,2104	741	148,2000	3,6736
		05	11,65	0,33	5,00	11120	2224,0000	0,9483	1170	234,0000	2,9235
		06	12,65	0,44	5,00	15231	3046,2000	0,8103	1338	267,6000	2,7338
		07	13,65	0,49	5,00	17103	3420,6000	0,7647	1746	349,2000	2,3932
		08	14,65	0,52	5,00	18212	3642,4000	0,7410	1806	361,2000	2,3531
		09	15,65	0,52	5,00	18059	3611,8000	0,7441	<b>1855</b>	<b>371,0000</b>	2,3218
		10	16,65	0,54	5,00	18640	3728,0000	0,7324	1826	365,2000	2,3402
		11	17,65	0,54	5,00	18971	3794,2000	0,7260	1799	359,8000	2,3577
		12	18,65	0,54	5,00	<b>19141</b>	<b>3828,2000</b>	0,7228	1756	351,2000	2,3864
		13	19,65	0,49	5,00	17437	3487,4000	0,7573	1687	337,4000	2,4347
		14	20,65	0,48	5,00	16698	3339,6000	0,7739	1657	331,4000	2,4566
		15	21,65	0,46	5,00	16190	3238,0000	0,7859	1652	330,4000	2,4603
		16	22,65	0,44	5,00	15409	3081,8000	0,8056	1612	322,4000	2,4907

Tabelle 9.7: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55

### 9.3. Überprüfung des Korngrößeneinflusses bei der Probenherstellung in Verbindung mit dem Matrixeffekt

Messabstände		Zeiten		S = 2,3078 keV		Mn = 5,8988 keV	
in [mm]		Totzeit	Messzeit	Impulse	Impulsrate	Impulse	Impulsrate
QT	TD	$\tau$ [%]	t [min]	N	n [min <sup>-1</sup> ]	N	n [min <sup>-1</sup> ]
08	14,65	0,12	21,67	19474	898,8000	2867	132,3231

Tabelle 9.8: Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55

Korngrößenverteilung bei sämtlichen Proben anzustreben, um eine vergleichbare Aussage über sämtliche Analysen / Proben treffen zu können.

Mit Hilfe einer Korngrößenanalyse wurde die Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung für die in Tabelle 9.9 aufgeführten Proben analysiert. Hierzu wurde jede einzelne Probe auf eine Vibro-(Vibrations-) Rinne gestreut und danach fein dosiert einem Luftstrom zugeführt, der die Partikel in eine Messkammer befördert. Dort wird dann durch Beugung des Laserstrahles (He/Ne-Laser) an den einzelnen Partikeln die Korngröße bestimmt. Hierbei gilt, dass unterschiedliche Korngrößen den Laserstrahl unterschiedlich beugen und ihn auffächern.

Auf diese Art und Weise erhält man mit Hilfe eines Systemrechners einen Analyseausdruck der die Ergebnisstatistik der Korngrößenanalyse enthält.

Grundlage hierfür sind einheitliche Proben aus zerkleinerter Aktivkohle (grobes Pulver) mit einem Zusatz aus 33,33 % CaO, die sich nur durch ihre unterschiedliche Zerkleinerungszeit  $t_Z$  unterscheiden. Dementsprechend ist eine charakteristische Analysenkurve quer durch die Probenfamilie, bedingt durch das angewandte Zerkleinerungsverfahren festzustellen. Die Dichte der Proben wurde einheitlich mit  $2,450 \text{ g/cm}^3$  bestimmt, die laufenden Probennummern 5, 6, 3 und 2 entsprechen den Zerkleinerungszeiten 10, 30, 45 und 60 Sekunden, im Diagramm der Abbildung 10.7 auf Seite 175 entspricht dies dem Steilabfall. Die restlichen Probennummern 7, 8 und 1 entsprechen den Zerkleinerungszeiten 120, 180 und 240 Sekunden, der im gleichen Diagramm dargestellten Asymptote des erzielten Zerkleinerungs-Durchmessers  $D_i$  in  $[\mu\text{m}]$ .

Die Ergebnisstatistik der Korngrößenuntersuchung liefert rechnerische Werte für Durchmesser, die in Abhängigkeit des Häufigkeitswerts der Summenkurve per Definition in der Verfahrenstechnik festgelegt worden sind. Diese Durchmesser sollen den zu untersuchenden Teilchenschwarm beschreiben und verschiedene Schwärme / Proben miteinander vergleichbar machen. Die aufgeführten Durchmesser  $D(v, 0,1)$ ,  $D(v, 0,5)$  und  $D(v, 0,9)$  stehen für exemplarisch ausgesuchte Korngrößen mit einem Abscheidegrad von 10, 50 und entsprechenden 90 % (näheres s. Fachliteratur). Hierbei ist der  $D(v, 0,5)$ -Wert charakteristisch für ein disperses Haufwerk wie es bei den Untersuchungen vorliegt, er wird auch mittlerer Durchmesser genannt.

Andere Korngrößengesetze berücksichtigen die Verteilung der mittleren Durchmesser auf eine andere Weise, wie zum Beispiel das „RRSB-Verteilungsgesetz“ nach Rosin-Rammler-Sperling-Bennet. Hierbei handelt es sich um ein empirisch gefundenes Verteilungsgesetz welches einer Exponential-Verteilung unterliegt und das Korngrößenspektrum vieler Feinzerkleinerungsprodukte sehr gut wieder gibt.

Diese spezielle Schreibweise  $D[3, 2]$  bzw.  $D[4, 3]$  stellt zwei gängige Korngrößenparameter des RRSB-Verteilungsgesetzes (näheres s. Fachliteratur) dar.

Grundlage für die Ermittlung der Grenzkorngröße ist die in Tabelle 9.9 auf Seite 133 aufgeführte Ergebnisstatistik der Korngrößenanalyse.

Proben-Nr.	Zerkleinerungs-Zeit $t_Z$ in [s]	$D(v, 0,1)$ [ $\mu m$ ]	$D(v, 0,5)$ [ $\mu m$ ]	$D(v, 0,9)$ [ $\mu m$ ]	$D[3, 2]$ [ $\mu m$ ]	$D[4, 3]$ [ $\mu m$ ]
5	10	2,79	48,49	427,17	7,77	141,44
6	30	2,32	32,75	307,97	6,55	101,33
3	45	1,98	22,14	225,11	5,66	72,34
2	60	1,82	17,28	176,37	5,20	56,69
7	120	1,47	10,51	99,66	4,26	33,94
8	180	1,42	9,22	86,45	4,06	31,73
1	240	1,49	9,71	121,45	4,21	52,33

Tabelle 9.9: Ergebnisdarstellung der Korngrößenanalyse anhand der Ergebnisstatistik

Parallel zur Korngrößenanalyse kann der Korngrößeneinfluss auf die Impulsrate, bzw. den Einfluss auf die Intensität der Röntgenfluoreszenzpeaks untersucht werden. Hierbei wird die Elementlinie von Calcium (Ca) näher betrachtet, um eine Veränderung der Impulsrate  $n$  und der Nettoimpulsrate  $n_{Netto}$  der Peakfläche festzustellen. Beide Parameter werden in der Abbildung 9.4 über der Zerkleinerungszeit  $t_Z$  aufgetragen und geben so die Abhängigkeit des Korngrößeneffektes der Proben vom Matrixeffekt wieder. Darüber hinaus kann der Messwert der Nettoimpulsraten  $n_{Netto}^{Ca}$  zur besseren und deutlicheren Darstellung normiert werden. Dies kann u.a. mit Hilfe der Nettoimpulsraten der Mangan - Anregungslinie  $n_{Netto}^{Mn}$  der Fe 55 - Quelle erfolgen, welches einen dimensionslosen Quotienten  $Q_{Netto}$  liefert. Es gilt hierbei  $Q_{Netto} = n_{Netto}^{Ca} / n_{Netto}^{Mn}$ .

Betrachtet wurde hierbei die  $K_\alpha$  - Linie von Calcium (Ca), dessen Impulsraten für den relativen Fehler  $f_{rel}$  mit einer Fehlergenauigkeit von  $3\sigma$  berechnet wurden.

Das Ergebnis der Untersuchungen (Abbildung 9.4) belegt die Annahme, dass mit steigender Zerkleinerungszeit (ab ca.  $t_Z = 50$  sec) der Einfluss des Matrixeffektes in den Hintergrund tritt und schließlich zu vernachlässigen ist. Die gemessenen Impulsraten sind für Zerkleinerungszeiten ab einem Intervall von 50 - 90 Sekunden nahezu konstant,

### 9.3. Überprüfung des Korngrößeneinflusses bei der Probenherstellung in Verbindung mit dem Matrixeffekt

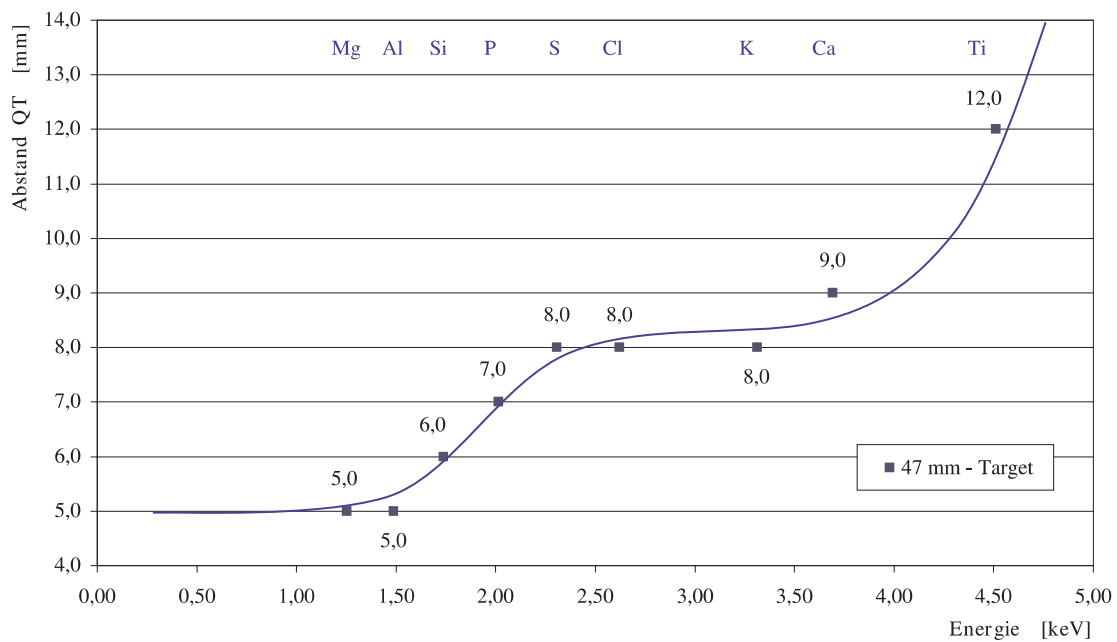


Abbildung 9.3: Abstandsoptimierung (Fe 55) / Ergebnisdarstellung 47 mm - Targets

Z.-Zeit $t_Z$ [s]	Totzeit $\tau$ [%]	Messzeit $t$ [min]	N	n [ $\text{min}^{-1}$ ]	$f_{rel}$ [%]	$N_{Netto}$	$n_{Netto}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$f_{rel}$ [%]
2	0,33	40	35902	897,550	1,5833	120669	3016,725	0,8636
4	0,31	120	107666	897,217	0,9143	344350	2869,583	0,5112
10	0,32	40	30464	761,600	1,7188	103798	2594,950	0,9312
30	0,31	40	36606	915,150	1,5680	114376	2859,400	0,8871
45	0,32	40	37106	927,650	1,5574	116538	2913,450	0,8788
60	0,31	40	37389	934,725	1,5515	116856	2921,400	0,8776
120	0,32	40	36550	913,750	1,5692	118810	2970,250	0,8704
180	0,31	40	34236	855,900	1,6214	115934	2898,350	0,8811
240	0,32	40	31588	789,700	1,6880	109900	2747,500	0,9050

Tabelle 9.10: Ergebnisse der Calcium (Ca) - Linie bei der RFA - Analyse zum Korngrößeneinfluss / Fe 55

### 9.3. Überprüfung des Korngrößeneinflusses bei der Probenherstellung in Verbindung mit dem Matrixeffekt

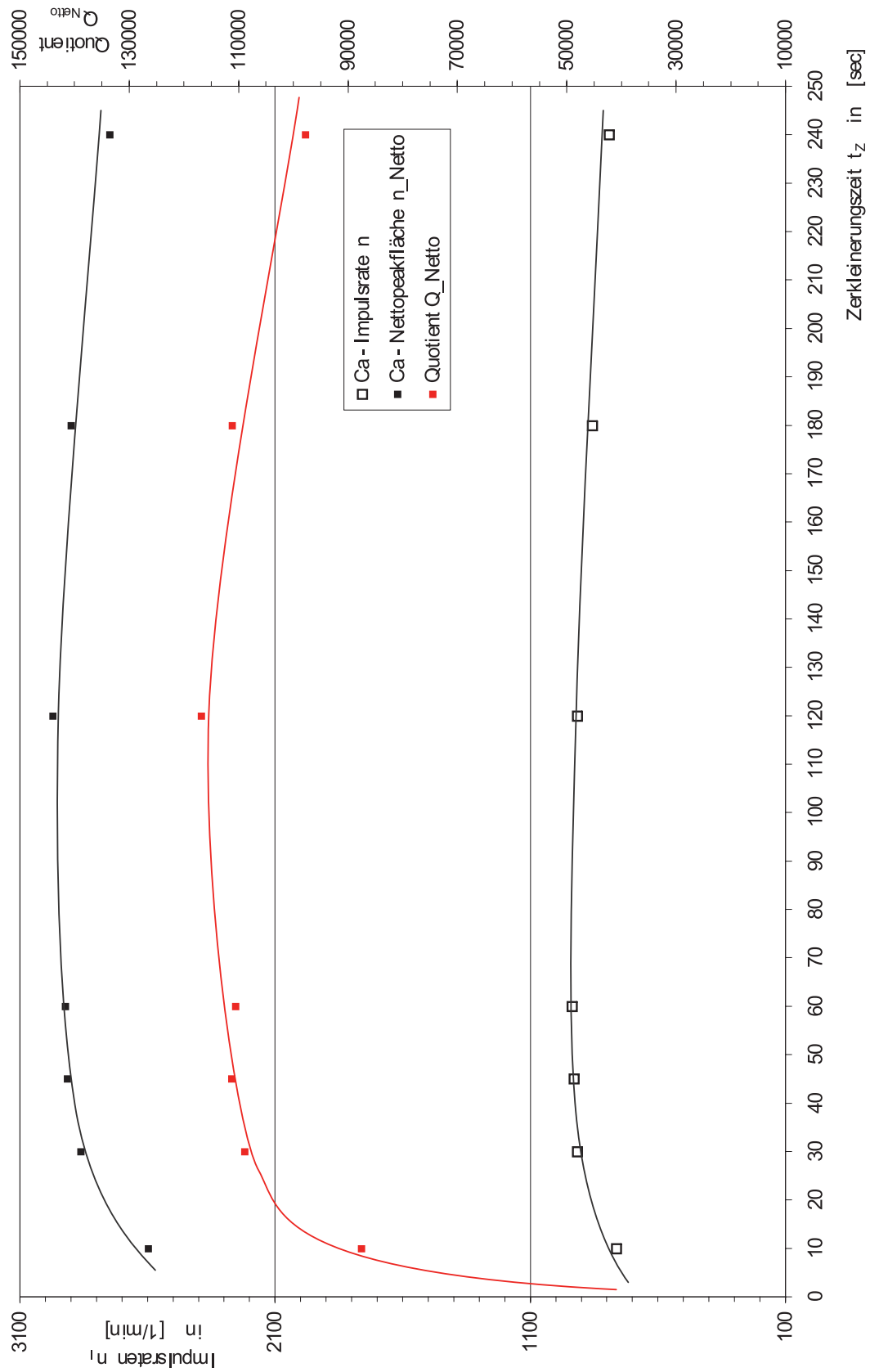


Abbildung 9.4: Darstellung des Matrixeffekts durch den Korngrößeneinfluss

welches zur Folge hat, dass für exakte Messungen unter Laborbedingungen die Zerkleinerungszeit größer als dieses Intervall gewählt werden sollte.

Bei der Nachbildung von losen Schüttungen, wie sie auf Förderbändern im Steinkohlenskraftwerk vorkommen, ist eine einheitliche Zerkleinerungszeit für reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse ausreichend. Matrixeffekte, die durch den Korngrößeneinfluss hervorgerufen werden, sind dann zwar nach wie vor vorhanden, aber der ausgeübte Einfluss auf die Proben ist dann von der gleichen Größenordnung wie bei den verwendeten Proben.

Deshalb sind die analysierten, repräsentativen Proben mit einer einheitlichen Zerkleinerungszeit von  $t_Z = 3$  sec hergestellt worden, welches für die (siehe auch Kapitel 8.1.3 auf Seite 104) Herstellung von pressbaren und homogenen Schüttungen ausreichend ist. Wie man in der halblogarithmischen Ergebnisdarstellung in Abbildung 10.7 auf Seite 175 deutlich erkennt, können die aufgenommenen Kurven in einen Steilabfall und in eine Asymptote (Horizontalen zur x-Achse) unterteilt werden. Als Schnittpunkt beider Kurventeile können die so genannten Grenzkorngrößen  $D_i^{grenz}$  abgelesen werden. Oberhalb dieser Grenzkorngröße werden mit der ebenfalls in Kapitel 8.1.3 beschriebenen Analysenmühle keinerlei Effekte für eine feinere Zerkleinerung, bei weiter steigenden Zerkleinerungszeiten erzielt.

Die aus der Ergebnisstatistik der Korngrößenuntersuchung gewonnenen verfahrenstechnischen Vergleichsdurchmesser  $D_i(j, k)$  ergeben nach der Auswertung der Regressionsgeraden einheitlich für diese Probenreihe, für ihre jeweiligen Grenzkorngrößen eine Zerkleinerungszeit von ca.  $t_Z^{grenz} = 84,58$  Sekunden.

Z.-Zeit $t_Z$ [s]	Messzeit t [min]	Calcium (Ca)		Mangan (Mn)		Quotient $Q_{Netto}$
		$N_{Netto}$	$n_{Netto} [\text{min}^{-1}]$	$N_{Netto}$	$n_{Netto} [\text{min}^{-1}]$	
2	40	120669	3016,725	3058	0,025	119040,28
4	120	344350	2869,583	10849	0,032	91081,30
10	40	103798	2594,950	3078	0,030	87508,32
30	40	114376	2859,400	3006	0,026	108797,98
45	40	116538	2913,450	3052	0,026	111247,59
60	40	116856	2921,400	3089	0,026	110515,74
120	40	118810	2970,250	3022	0,025	116775,45
180	40	115934	2898,350	3025	0,026	111080,10
240	40	109900	2747,500	3090	0,028	97718,53

Tabelle 9.11: Ergebnisse der RFA - Analyse bezogen auf den dimensionslosen Quotienten  $Q_{Netto} / \text{Fe } 55$

Weiterhin ergeben sich die Grenzkorngrößen der mittleren Durchmesser in einem Haufwerk aus Tabelle 10.4, Seite 174 zu  $D(v, 0,1) = 1,44 \mu\text{m}$ ,  $D(v, 0,5) = 10,00 \mu\text{m}$ ,  $D(v, 0,9) = 112,35 \mu\text{m}$ ,  $D(3, 2) = 4,17 \mu\text{m}$  und  $D(4, 3) = 35,41 \mu\text{m}$ .

Bei größeren Zeiten  $t_Z$  als die Zerkleinerungszeit  $t_Z^{grenz}$  sind diese ermittelten Werte für dieses Haufwerk konstant.

## 9.4 Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Energiebereich

Die Untersuchung von Matrixeffekten für Elemente des hier untersuchten unteren Energiebereiches ( $< 10 \text{ keV}$ ) ist eine Grundvoraussetzung für die eindeutige Identifizierung von Elementlinien hinsichtlich ihrer energetischen Lage und Intensität. Denn durch die Anwesenheit von störenden „Equipment-Peaks“ aus Detektor- und, oder Quellenmaterial kann das Analysenergebnis ungenau oder komplett falsch ausfallen. Um dies zu verhindern wurden jeder Elementanalyse die vorher bestimmten Blindwerte gegenübergestellt. Diese Blindwerte wurden aus reinen HWC-Proben (HoechtWachs C) gewonnen die mit den verwendeten Fe 55 - und Pu 238 - Quellen aufgenommen wurden. Als Ergebnis können die charakteristischen Linien von HWC und der verwendeten Bauteilkomponenten dargestellt werden.

Durch eine Gegenüberstellung der Blindwerte mit den jeweiligen Proben der Matrix-Analyse kann eine Abgleichung der Equipment-Peaks durchgeführt werden. Die Spektrendarstellungen der verwendeten Matrixelemente sind im Anhang in den Abbildungen 14.13 ff. auf den Seiten 219 ff. dargestellt. Als störende Elementlinien der Bauteilkomponenten fallen, neben dem bekannten Quellenbereich (s. Tabelle 8.1, Seite 102) folgende Linien in den betrachteten unteren Energiebereich:

Pu 238:	(Au)	$M_\alpha$ - Linie	2,1229 keV	Detektor-Kontakte
	(Au)	$L_\alpha$ - Linie	9,7133 keV	Detektor-Kontakte
	(In)	$L_\alpha$ - Linie	3,2869 keV	Detektor-Kontakte
	(Cr)	$K_\alpha$ - Linie	5,4147 keV	Detektor/Quelle
	(Cr)	$K_\beta$ - Linie	5,9467 keV	Detektor/Quelle
	(Fe)	$K_\alpha$ - Linie	6,4038 keV	Detektor/Quelle

#### 9.4. Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Energiebereich

	(Fe)	K <sub>β</sub> - Linie	7,0580 keV	Detektor/Quelle
	(Ni)	K <sub>α</sub> - Linie	7,4782 keV	Detektor/Quelle
	(Ni)	K <sub>β</sub> - Linie	8,2647 keV	Detektor/Quelle
	(Cu)	K <sub>α</sub> - Linie	8,0478 keV	Detektor/Quelle
	(Cu)	K <sub>β</sub> - Linie	8,9053 keV	Detektor/Quelle
	(Zn)	K <sub>α</sub> - Linie	8,6389 keV	Detektor/Quelle
	(Zn)	K <sub>β</sub> - Linie	9,5720 keV	Detektor/Quelle
	(Ar)	K <sub>α</sub> - Linie	2,9577 keV	Standardatmosphäre
	(Ar)	K <sub>β</sub> - Linie	3,1905 keV	Standardatmosphäre
Fe 55:	(Au)	M <sub>α</sub> - Linie	2,1229 keV	Detektor-Kontakte
	(In)	L <sub>α</sub> - Linie	3,2869 keV	Detektor-Kontakte
	(Ar)	K <sub>α</sub> - Linie	2,9577 keV	Standardatmosphäre
	(Ar)	K <sub>β</sub> - Linie	3,1905 keV	Standardatmosphäre

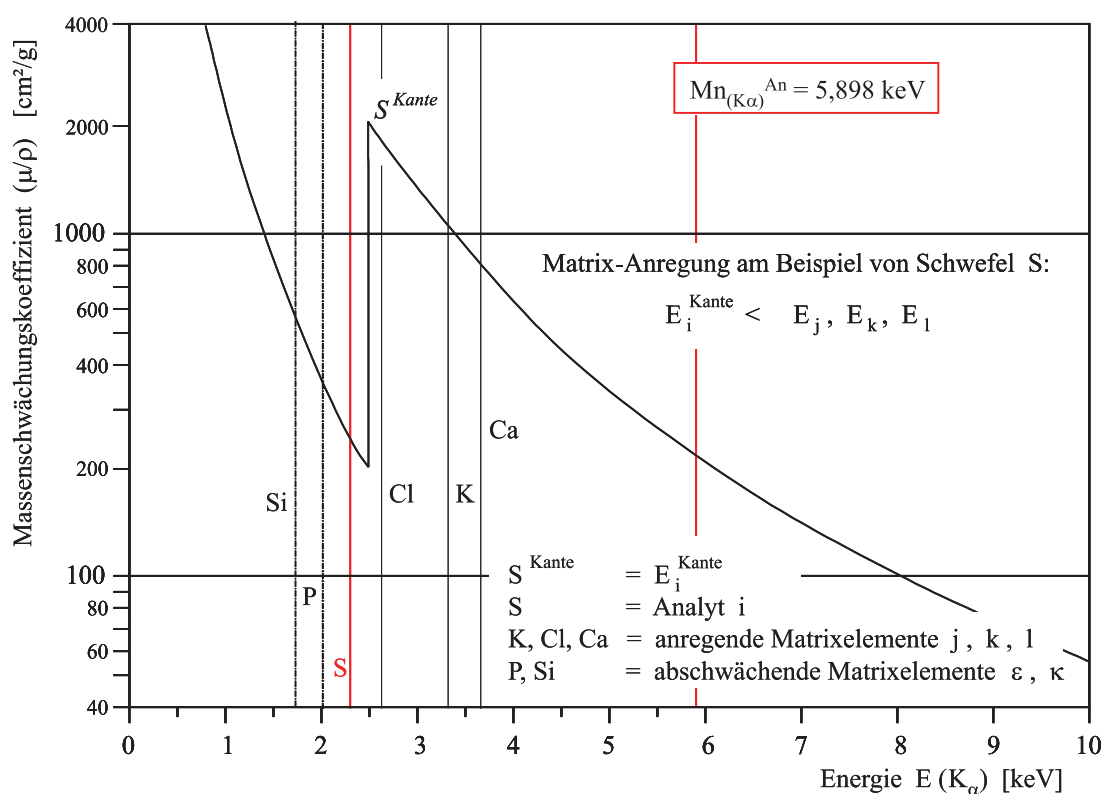


Abbildung 9.5: Absorptionskanteneinfluss bei der „Matrixanregung“

Weiterhin stören bei der Analyse die vom Detektor-/Vielkanalanalysator - System nicht mehr trennbaren Elementpeaks der  $L_{\alpha}$  - Linien von Chrom (Cr), Eisen (Fe), Nickel (Ni),



Kupfer (Cu) und Zink (Zn) in einem Energiebereich von 0,5728 bis 1,0117 keV für beide Anregungsquellen, sowie eine Verunreinigung des HWC-Waxes durch Calcium (Ca) bei 3,6917 und 4,0127 keV für die  $K_{\alpha}$ - bzw. die  $K_{\beta}$ -Linie.

Die beschriebenen L-Linien werden bei Verwendung der Pu 238 - Quelle als zusammenhängende Elementlinien in einem kompakten Peak dargestellt, bei Verwendung von Fe 55 hingegen kann dieser Bereich differenzierter aufgelöst werden. Dies ist ein direktes Indiz für die bessere Eignung der Fe 55 - Ringquelle für den betrachteten Energiebereich; somit ist prinzipiell ein Analysennachweis von Elementen mit kleinsten Fluoreszenzenenergien ( $Z < 11$ ) denkbar.

In den Abbildungen 9.6 bis 9.8 auf den Seiten 144 bis 146 sind jeweils die Impulsraten der Elementlinien im Peakschwerpunkt als Vergleich (Referenz), den normierten Nettoimpulsraten der analysierten Peakflächen gegenübergestellt. Dies gewährleistet eine direkte Kontrolle der Messergebnisse, hinsichtlich der richtigen Wahl des Untergrund-Fittings (Untergrundberechnung, bzw. -Abzug) welcher für die Peakanalyse zu Grunde gelegt und mit Hilfe der Analysesoftware berechnet worden ist. Zusätzlich zu den Impulsraten  $n_i$  enthalten die Abbildungen 9.6 und 9.7 die Darstellung der veränderten Ausgangskonzentration (25 %) des Analyten i (Schwefel) durch den Einfluss der verwendeten Matrixelemente. Dementsprechend können dem dargestellten Konzentrationsverlauf bei der Fe 55 - Anregung eine scheinbare maximale Schwefel-Konzentration ( $C_{max}^S$ ) von 33,21 % (Matrixelement V) und eine minimale  $C_{min}^S$  von 14,49 % (Matrixelement Si) bedingt durch die Beeinflussung der Matrixeffekte entnommen werden. Der Konzentrationsverlauf bei der Pu 238 - Anregung weist sein Maximum bei einer  $C_{max}^S$  von 37,07 % (Matrixelement V) und sein Minimum bei einer  $C_{min}^S$  von 16,01 % (Matrixelement Na) auf; beim Matrixelement Si werden zum Vergleich 18,31 % erreicht.

Die dargestellten Untersuchungen beziehen sich immer auf den Analyten Schwefel unter Einfluss von variierenden Matrixelementen. Sie geben einen Überblick über die Auswirkungen des Matrixeffektes, unter den Voraussetzungen, wie sie einleitend in Kapitel 8.1.1 auf Seite 97 beschrieben worden sind.

Die Ergebnisse für die Fe 55 - und Pu 238 - Anregung weisen die gleichen Tendenzen auf, was darauf hin deutet, dass die unterschiedliche Anregung für den Matrixeffekt von untergeordneter Bedeutung ist. Denn laut Literaturangaben ist eine besonders hohe Fluoreszenz bei Elementen zu erwarten, welche sich 2 bis 3 Ordnungszahlen unterhalb der Anregungslinie befinden (s. Abbildung 6.1, Seite 73). Dies würde bedeuten, dass bei einer Fe 55 - Anregung Vanadium (V) und Titan (Ti) eine besonders hohe Intensität aufweisen und damit einen großen Matrixeffekt auslösen müssten, aber nicht bei einer Pu 238 - Anregung. Da dies ebenfalls der Fall ist, müssen hier andere Gründe für den scheinbar

Datenbezug: Schwefel (S, $K_{\alpha}$ -Linie) unter Einfluss von Matrixelementen $M_{ij}$ / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8											
Element $M_{ij}$			Zeiten		Elementlinien			Elementanalyse / Peakflächen			
Z		Energie E in [keV]	Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]	Impulse		Impulsrate n <sub>N</sub> [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]
								N <sub>Netto</sub>	N <sub>Unterg</sub>		
11	Na	1,0410	0,07	1500	85827	57,218	1,0240	192284	6220	128,189	0,6842
12	Mg	1,2536	0,06	1500	89295	59,530	1,0039	196664	4282	136,071	0,6640
13	Al	1,4867	0,07	1200	90433	75,361	0,9976	204907	8767	170,756	0,6627
14	Si	1,7400	0,07	2076	88354	42,560	1,0093	199470	42275	96,084	0,6717
15	P	2,0137	0,07	1440	81711	56,744	1,0495	182279	17564	126,583	0,7027
16	S	2,3078	0,08	1080	76941	71,242	1,0815	178996	23380	165,737	0,7091
17	Cl	2,6224	0,09	1080	91667	84,877	0,9909	196546	24370	181,987	0,6767
18	Ar	2,9577	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	K	3,3138	0,13	1080	88136	81,607	1,0105	184794	22149	171,106	0,6979
20	Ca	3,6917	0,30	2151	143305	66,623	0,7925	271948	74051	126,429	0,5753
21	Sc	4,0906	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Ti	4,5108	0,37	1320	97190	73,629	0,9623	148038	125079	112,150	0,7797
23	V	4,9522	0,16	900	86554	96,171	1,0197	198157	22776	220,174	0,6739
24	Cr	5,4147	0,22	1380	86818	62,912	1,0182	194456	12939	140,910	0,6803
25	Mn	5,8988	0,12	1320	85767	64,975	1,0242	192429	9568	145,780	0,6839
26	Fe	6,4038	0,08	1080	94909	87,879	0,9738	214996	17055	199,070	0,6470
27	Co	6,9303	0,08	2580	179878	69,720	0,7073	409347	22200	158,662	0,4689
28	Ni	7,4782	0,06	1680	89081	53,024	1,0051	199162	9809	118,549	0,6722
29	Cu	8,0478	0,11	1500	88608	59,072	1,0078	199826	9495	133,217	0,6711
30	Zn	8,6389	0,07	1620	88101	54,383	1,0107	198141	10234	122,309	0,6740
Erklärung: Z = 18 (Argon), Z = 21 (Scandium) wurden aus technischen Gründen nicht untersucht											

Tabelle 9.12: Messwertaufnahme zur Untersuchung des Matrixeffektes / Fe 55

Datenbezug: Schwefel (S, $K_{\alpha}$ -Linie) unter Einfluss von Matrixelementen $M_{ij}$ / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8											
Element $M_{ij}$			Zeiten		Elementlinien			Elementanalyse / Peakflächen			
Z		Energie E in [keV]	Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]	Impulse		Impulsrate	rel. Fehler
								$N_{\text{Netto}}$	$N_{\text{Unterg}}$	$n_N$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	[%]
11	Na	1,0410	4,09	1020	87617	85,899	1,0135	170302	193352	166,963	0,7270
12	Mg	1,2536	4,84	1020	89974	88,210	1,0001	172186	184190	168,818	0,7230
13	Al	1,4867	4,24	840	94263	112,218	0,9971	197774	136681	235,445	0,6746
14	Si	1,7400	4,11	900	88464	98,293	1,0086	171856	115515	190,951	0,7237
15	P	2,0137	3,90	900	90216	100,240	0,9988	199837	114888	222,041	0,6711
16	S	2,3078	5,99	720	90070	125,097	0,9996	187751	113694	260,765	0,6924
17	Cl	2,6224	3,44	600	87405	145,675	1,0147	173742	66037	289,570	0,7197
18	Ar	2,9577	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	K	3,3138	3,79	780	92400	118,462	0,9869	180817	79414	231,817	0,7055
20	Ca	3,6917	3,64	900	92662	102,958	0,9855	171160	95123	190,178	0,7251
21	Sc	4,0906	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Ti	4,5108	3,40	720	88743	123,254	1,0071	169432	60344	235,322	0,7288
23	V	4,9522	3,74	420	77414	184,319	1,0782	162383	27325	386,626	0,7445
24	Cr	5,4147	5,19	840	91932	109,443	0,9894	171421	75634	204,073	0,7246
25	Mn	5,8988	6,11	720	88098	122,358	1,0107	165954	70919	230,492	0,7364
26	Fe	6,4038	5,43	720	100631	139,765	0,9457	202419	73763	281,138	0,6668
27	Co	6,9303	9,78	720	105609	146,679	0,9231	197361	81313	274,113	0,6753
28	Ni	7,4782	11,95	780	87769	112,524	1,0126	152210	85505	195,141	0,7690
29	Cu	8,0478	14,39	1258	147032	116,878	0,7824	253345	128567	201,387	0,5960
30	Zn	8,6389	17,70	780	93036	119,277	0,9835	164351	79216	210,706	0,7400
Erklärung: Z = 18 (Argon), Z = 21 (Scandium) wurden aus technischen Gründen nicht untersucht											

Tabelle 9.13: Messwertaufnahme zur Untersuchung des Matrixeffektes / Pu 238

Datenbezug: Matrixelemente $M_{ij}$ ( $K_{\alpha}$ -Linie) bei einem Anteil von 25 Gew.-% / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8											
Element $M_{ij}$		Zeiten		Elementlinien			Elementanalyse / Peakflächen				
Z	Name	Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]	Impulse		Impulsrate	rel. Fehler	NWG
							$N_{\text{Netto}}$	$N_{\text{Unterg}}$	$n_N$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	[%]	[%]
11	Natrium	0,07	1200	1687	1,406	7,3040	383	5771	0,319	15,3293	14,87606
12	Magnesium	0,06	1500	1494	0,996	7,7615	160	3572	0,107	23,7171	28,01541
13	Aluminium	0,07	1200	2264	1,887	6,3050	879	6817	0,733	10,1188	7,04481
14	Silicium	0,07	2076	15276	7,358	2,4273	22993	36495	11,076	1,9784	0,62314
15	Phosphor	0,07	1440	27438	19,054	1,8111	58797	18354	40,831	1,2372	0,17281
16	Schwefel	0,08	1080	76941	71,242	1,0815	178996	23380	165,737	0,7091	0,06407
17	Chlor	0,09	1080	144950	134,213	0,7880	290723	16725	269,188	0,5564	0,03336
18	Argon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Kalium	0,13	1080	268562	248,669	0,5789	660575	21597	611,644	0,3691	0,01669
20	Calcium	0,07	1200	880099	733,416	0,3198	2178611	134837	1815,509	0,2033	0,01264
21	Scandium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Titan	0,37	1320	1158426	877,595	0,2787	2969277	189295	2249,452	0,1741	0,01099
23	Vanadium	0,16	900	233082	258,980	0,6214	542674	24122	602,971	0,4072	0,02146
24	Chrom	0,07	1440	595954	413,857	0,3886	1786008	68097	1240,283	0,2245	0,01096
25	Mangan	0,08	1332	193614	145,356	0,6818	583140	14978	437,793	0,3929	0,01574
26	Eisen	0,08	1080	21138	19,572	2,0634	4759	11144	4,406	4,3487	1,66367
27	Cobalt	0,08	2580	2111	0,818	6,5295	2479	3939	0,961	6,0254	1,89879
28	Nickel	0,06	1440	1078	0,749	9,1372	1412	351	0,981	7,9837	0,99513
29	Kupfer	0,11	1500	990	0,660	9,5346	1504	292	1,003	7,7357	0,85213
30	Zink	0,08	1680	861	0,513	10,2240	1411	303	0,840	7,9865	0,92524
Erklärung: Z = 18 (Ar), Z = 21 (Sc) wurden aus technischen Gründen nicht untersucht											

Tabelle 9.14: Bestimmung der Nachweisgrenzen der Elemente  $M_{ij}$  / Fe 55

Datenbezug: Matrixelemente $M_{ij}$ ( $K_\alpha$ -Linie) bei einem Anteil von 25 Gew.-% / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8											
Element $M_{ij}$		Zeiten		Elementlinien			Elementanalyse / Peakflächen				
Z	Name	Tot- $\tau$ [%]	Mess- t [min]	Impulse N	Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	rel. Fehler [%]	Impulse		Impulsrate	rel. Fehler	NWG
							$N_{\text{Netto}}$	$N_{\text{Unterg}}$	$n_N$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	[%]	[%]
11	Natrium	4,09	1020	21744	21,318	2,0345	127680	116723	125,176	0,8396	0,20069
12	Magnesium	4,84	900	19431	21,590	2,1522	76207	128417	84,674	1,0867	0,35268
13	Aluminium	4,24	840	17426	20,745	2,2726	29768	112886	35,438	1,7388	0,84651
14	Silicium	4,11	900	21734	24,149	2,0349	27026	105569	30,029	1,8249	0,90167
15	Phosphor	3,90	900	36198	40,220	1,5768	17035	115374	18,928	2,2985	1,49545
16	Schwefel	5,99	720	90070	125,097	0,9996	187751	113694	260,765	0,6924	0,13469
17	Chlor	3,44	840	181322	215,860	0,7045	351124	68472	418,005	0,5063	0,05589
18	Argon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Kalium	3,42	420	264872	630,648	0,5829	639772	38630	1523,267	0,3751	0,02304
20	Calcium	3,31	720	1481308	2057,372	0,2465	3523172	101441	4893,294	0,1598	0,00678
21	Scandium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Titan	3,40	720	2816526	3911,842	0,1788	7225820	102068	10035,861	0,1116	0,00332
23	Vanadium	3,74	420	675636	1608,657	0,3650	1735420	39288	4131,952	0,2277	0,00857
24	Chrom	5,12	780	8999438	11537,741	0,1000	23421884	279289	30028,056	0,0620	0,00169
25	Mangan	6,11	720	10498688	14581,511	0,0926	27259365	248229	37860,229	0,0575	0,00137
26	Eisen	5,43	720	9581058	13307,025	0,0969	23747816	357359	32983,078	0,0616	0,00189
27	Cobalt	9,78	720	23174798	32187,219	0,0623	59031915	72752	81988,771	0,0391	0,00034
28	Nickel	11,95	780	31745663	40699,568	0,0532	54382222	454775	69720,797	0,0407	0,00093
29	Kupfer	14,39	1258	66527388	52883,456	0,0368	112512986	847330	89437,986	0,0283	0,00061
30	Zink	18,41	840	54156811	64472,394	0,0408	99109481	1247818	117987,477	0,0301	0,00085
Erklärung: Z = 18 (Ar), Z = 21 (Sc) wurden aus technischen Gründen nicht untersucht											

Tabelle 9.15: Bestimmung der Nachweisgrenzen der Elemente  $M_{ij}$  / Pu 238 143

#### 9.4. Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Energiebereich

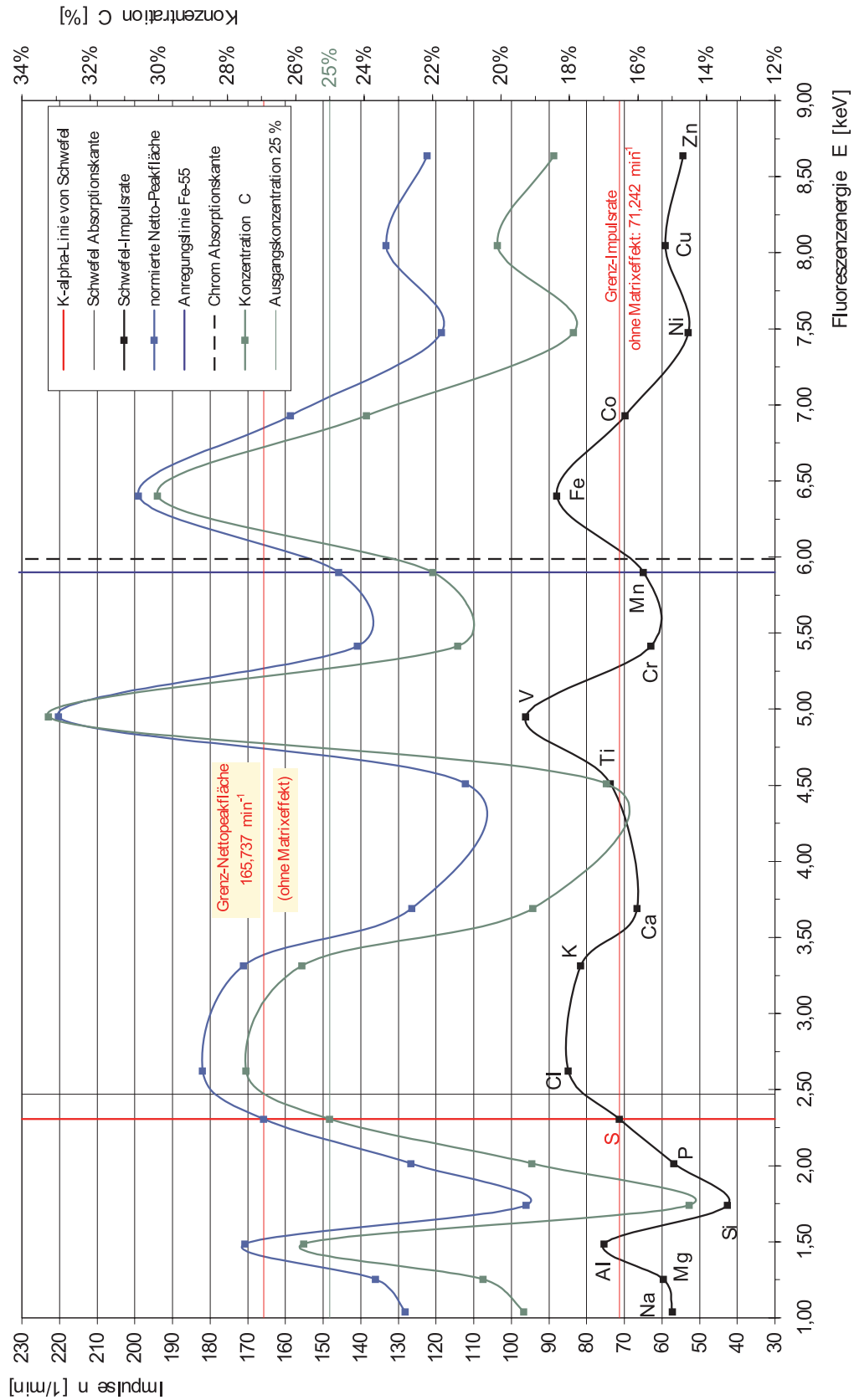


Abbildung 9.6: Matrixeffekte im unteren Energiebereich / Fe 55

#### 9.4. Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Energiebereich

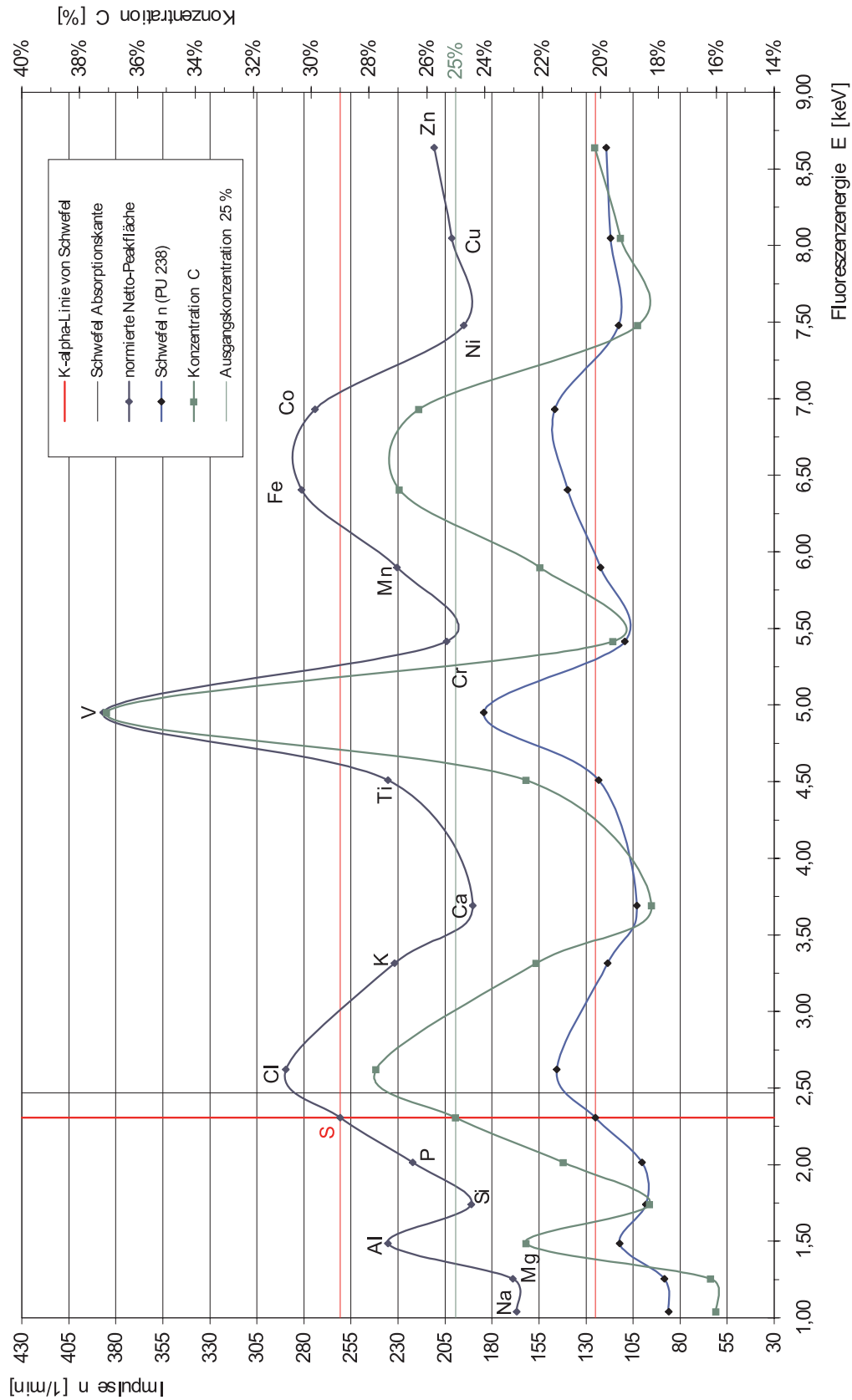


Abbildung 9.7: Matrixeffekte im unteren Energiebereich / Pu 238

#### 9.4. Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Elementzusammensetzungen zur Bestimmung der Auswirkung von Matrixeffekten im unteren Energiebereich

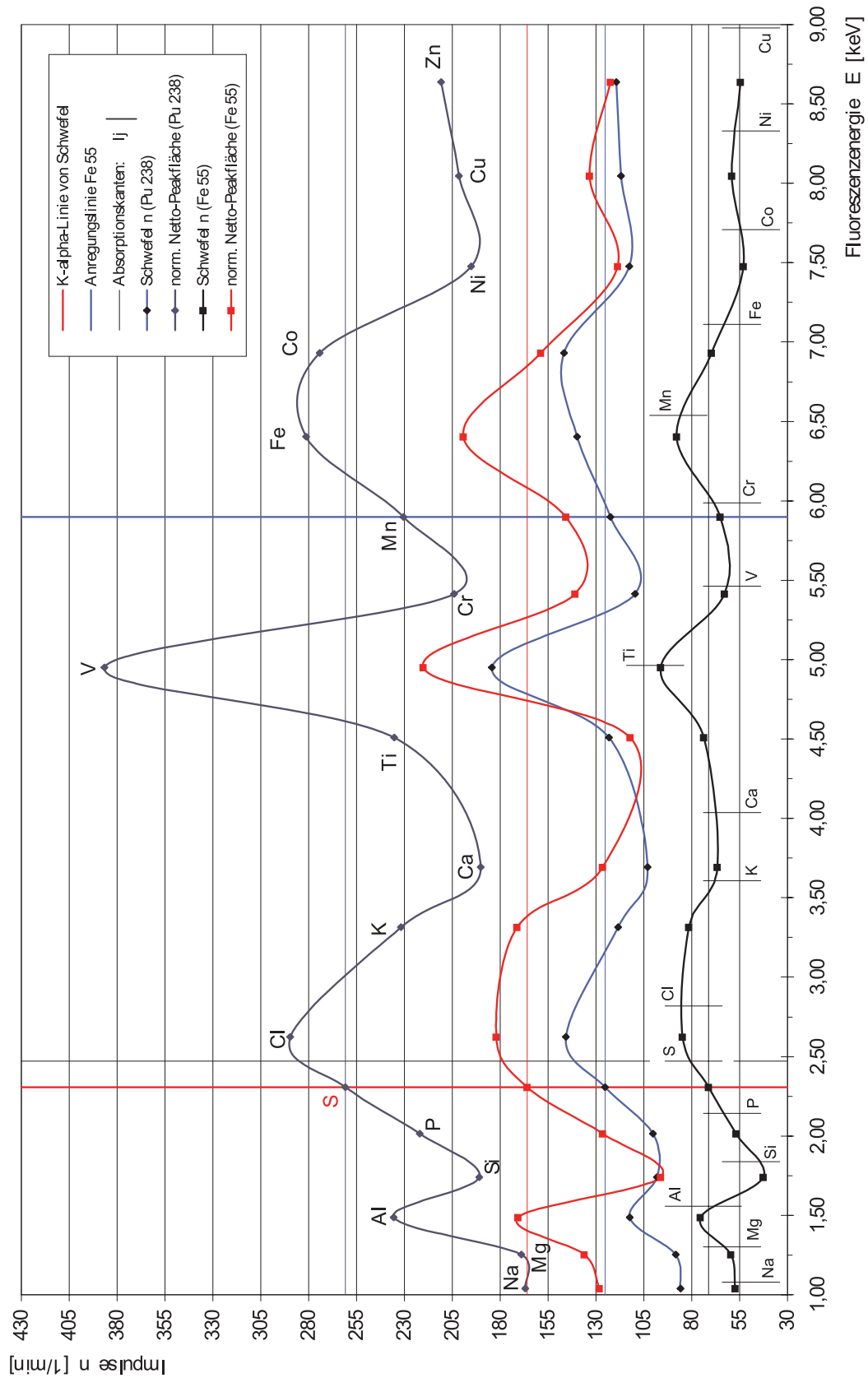


Abbildung 9.8: Matrixeffekte im unteren Energiebereich in der Gegenüberstellung



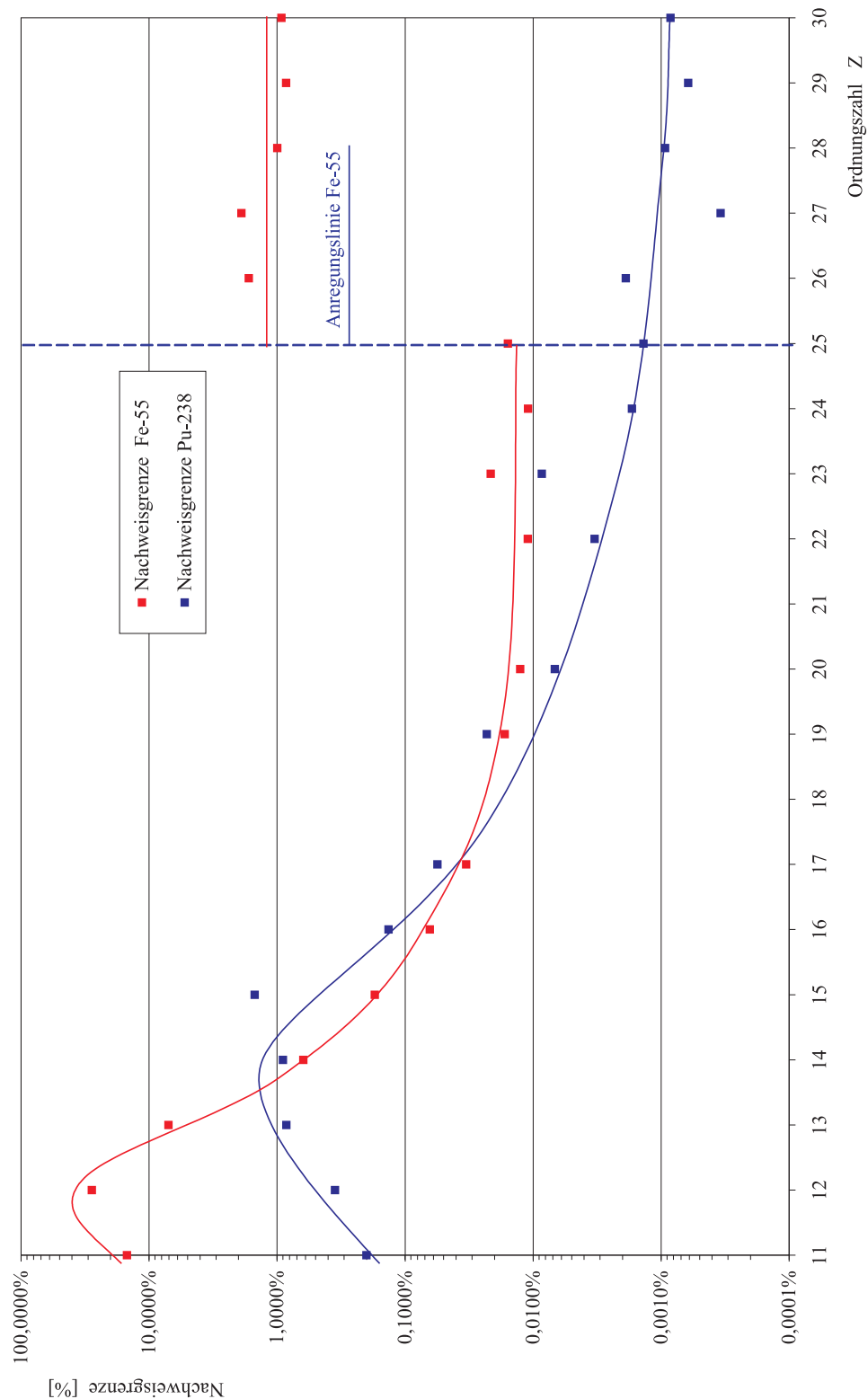


Abbildung 9.9: Nachweisgrenzen (NWG) für verschiedene Elemente unter Standardatmosphäre

hohen Schwefelanteil, bedingt durch den Matrixeffekt vorliegen. Darüber hinaus können die Erkenntnisse, wie sie in der Literatur für Matrixelemente unterhalb der Elementlinie des Analyten  $i$  beschrieben werden, durch die Ergebnisse beider Quellenanregungen bestätigt werden. Hier gilt, wie in Abbildung 9.5 auf Seite 138 schon für Schwefel (S) näher dargestellt, die Beziehung  $E_S^{Kante} < E_j, E_k, E_l$  für die Matrix-Anregung. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei Matrixelementen unterhalb der Absorptionskante des Analyten  $i$  (Schwefel) eine abschwächende Wirkung in der Intensität der Elementlinie des Analyten zu beobachten ist. Bei den hiervon betroffenen Elementen handelt es sich um Natrium (Na,  $Z = 11$ ), Magnesium (Mg,  $Z = 12$ ), Aluminium (Al,  $Z = 13$ ), Silicium (Si,  $Z = 14$ ) und Phosphor (P,  $Z = 15$ ). Allerdings können den Ergebnissen in diesem Ordnungszahlenbereich keine eindeutigen Zusammenhänge zugeordnet werden. Für die oben dargestellte Beziehung zur Matrix-Anregung kann anhand der Messergebnisse in Abbildung 9.8 auf Seite 146 kein durchgängig einheitliches Ergebnis erzielt werden. Hier wurden sowohl anregende Matrixelemente (Cl, K, V, Fe u. Co), wie auch abregende Elemente (Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu u. Zn) registriert, welche in diesem Ordnungszahlenbereich ( $Z > 16$ , Schwefel) nicht vorkommen dürften. Widersprüchlich ist auch das Ergebnis für das Matrixelement Chrom (Cr), welches bei einer Fe 55 - Anregung aufgrund seiner Absorptionskante, welche energetisch oberhalb der Anregungslinie liegt, einen abschwächenden Effekt auf den Analyten ausüben müsste. Dieser Effekt tritt bei der Analyse auch ein, aber ebenfalls bei der Pu 238 - Anregung. Als Ergebnis kann die gleiche abregende Wirkung beobachtet werden, welche auf diese Weise nicht erklärt werden kann. Das gleiche gilt für die Matrixelemente Eisen (Fe,  $Z = 26$ ) und Cobalt (Co,  $Z = 27$ ), welche wie aus der Steinkohlenaufbereitung bekannt, einen starken Matrixeffekt auf den Analyten ausüben; hier dürfte bei Fe 55 - Anregung, im Gegensatz zur Anregung mit Pu 238 keine anregende Wirkung zu beobachten sein.

Unter Berücksichtigung der gewonnen Ergebnisse scheint es eine „Feinstruktur“ für den Matrixeffekt zu geben, welche durch physikalisch oder chemische Einflüsse zusätzlich die Intensitäten des Analyten verändert und so einen anderen Probenanteil vortäuscht.

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens liegt in der Probenzusammensetzung bzw. in den Probenbestandteilen. Hier konnten nicht durchgängig chemisch reine Elemente eingesetzt werden, welches zur Folge hat, dass Sekundärbestandteile von chemischen Verbindungen Teil der Probe wurden. Mit Hilfe der Tabelle in Abbildung 8.1 auf Seite 100 wurde eine Grafik erstellt, welche die wechselnden prozentualen Anteile dieser Ballastelemente den Impulsraten der normierten Netto-Peakflächen gegenüberstellt. Dieser Abbildung 9.10 auf Seite 152 kann ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen den prozentualen Anteilen der Ballastelemente (Sekundärbestandteile) und den

Netto-Peakflächen entnommen werden. Dieser Zusammenhang stimmt allerdings nicht immer hundertprozentig mit den Ergebnissen überein, aber stellt für den betrachteten Bereich eine sinnvolle Erklärung dar. Die auffälligste Diskrepanz in dem gefundenen Zusammenhang stellt das Verhalten von Aluminium (Al,  $Z = 13$ ) und Titan (Ti,  $Z = 22$ ) dar. Aluminium müsste einen sehr viel stärkeren Einfluss als Matrixelement auf den Analyten in abschwächender Form ausüben und bei Titan genau umgekehrt. Wenn allerdings die Sekundärbestandteile genauer betrachtet werden, so kann mit Hilfe der Massenschwächungskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ) in Abbildung 4.15 auf Seite 56 eine Erklärung gefunden werden. Hieraus wird ersichtlich, dass in der Reihenfolge von Sauerstoff (O) über Stickstoff (N) und Kohlenstoff (C) nach Wasserstoff (H) der Massenschwächungskoeffizient abnimmt. Dies bedeutet, dass die Schwächung der Anregungsstrahlung und der Fluoreszenzstrahlung in der Matrix unterschiedlich stark (s. Seite 66 ff.), je nach Anzahl und Art der Sekundäratome ausgeprägt ist. Die Größe der Einflüsse, welche energetisch unterhalb des Analyten eine zu hohe und oberhalb des Analyten eine zu geringe Impulsrate erzeugen, ist in Abbildung 9.10 auf Seite 152 erklärend dargestellt.

Die reinen Matrixelemente sind in der Abbildung zusätzlich gekennzeichnet (graue Selektierung, keine Ballastelemente) und zeigen einen Verlauf der Impulsraten  $n$  welcher ohne zusätzliche Einflüsse aus der Probenmatrix dargestellt werden kann. Mit diesen einflussfreien Elementen kann nun ein Verlauf simuliert werden, der nahezu glockenförmig (in der Zeichnung als dünne blaue Linie, bzw. rote Linie) ausgebildet ist. Eine genaue Überprüfung dieses Sachverhaltes muss in weiterführenden Untersuchungen eingehend erforscht werden, wobei hier das Hauptaugenmerk auf die Variation des Analyten und auf die Verwendung durchgehend reiner Elemente, oder Matrixelemente in anderen chemischen Verbindungen gelegt werden sollte. Letztendlich werden die Untersuchungen an den Grenzen scheitern, die durch die chemischen Stoffzusammensetzungen /-Verbindungen vorgegeben werden, denn nicht alle Elemente liegen in atomarer Form vor.

Bedingt durch die recht langen Messzeiten von bis zu max. 43 Stunden (2580 min) unter Standardatmosphäre war eine Messwertaufnahme bei der gegebenen Verdünnung für Elemente  $Z < 11$  (Natrium) nicht möglich. Der untersuchte Bereich der Matrixelemente  $M_{ij}$  erstreckt sich somit von Natrium (Na,  $Z = 11$ ) nahezu lückenlos bis zu Zink (Zn,  $Z = 30$ ). Dieser Umstand ist durch die indirekte Abhängigkeit der Nachweisgrenzen (NWG) von der Fluoreszenzenergie der verschiedenen Elemente zu erklären. Da die NWG bei der EDRFA wie in Kapitel 4.3 auf den Seiten 40 ff. beschrieben sehr stark von geometrischen Faktoren bei der Analyse abhängt, kann sie von Analysensystem zu Analysensystem stark variieren. Die aussagekräftigen Daten sind in den Tabellen 9.14

und 9.15 auf Seite 142/143 aufgeführt.

Mit Hilfe der Abbildung 9.9 auf Seite 147 über die Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente kann eine Aussage über die beeinflussenden Faktoren der Messung getroffen werden. Für eine Anregung mit Fe 55 ist festzustellen, dass energetisch oberhalb der Anregungslinie von Fe 55 (Mn  $K_\alpha$  - Linie, 5,8988 keV) ein Nachweis von Elementen, mit Hilfe einer Anregung aus dem Kontinuum möglich ist, dies aber mit einer verlängerten Messzeit (bei 1 % Fehler) um das 7 bis 200 fache und einer geringeren NWG von ca. 2 Dekaden verbunden ist. Für die Anregung mit Pu 238 ergibt sich ein asymptotischer Verlauf ohne Sprung, da hier die Anregungslinie außerhalb des betrachteten Ordnungszahlenbereiches  $Z \leq 30$  für Zink (Zn) liegt. Die NWG die mit einer Pu 238 - Anregung zu erzielen sind, sind im Ordnungszahlenbereich [20 - 25] um rund 1 Dekade und im Ordnungszahlenbereich [25 - 30] um 3 Dekaden besser als die, die mit einer Fe 55 - Anregung zu erzielen sind.

Auffällig ist weiterhin der Kurvenverlauf bei beiden Anregungen im Ordnungszahlenbereich [11 - 15], da hier zu kleinen Ordnungszahlen die NWG wieder bessere Werte annimmt. Verantwortlich für diese Tendenzänderung der NWG-Kurven sind die hohen Untergrundimpulse  $N_U$  im Vergleich zu den einfallenden Nettoimpulsen  $N_{Netto}$ , bei allgemein gleich bleibend geringen Impulsraten von durchschnittlich  $n_N < 1,000$  Impulsen/min. Die Ergebnisse werden zu kleineren Ordnungszahlen wieder besser, da die Nettoimpulse der betreffenden Matrixelemente  $M_{ij}$  wieder ansteigen, bei einem nahezu konstanten Untergrund. Verantwortlich für diese Diskrepanz zwischen Nettopeakfläche und Untergrund ist die geringe Fluoreszenzausbeute im Energiebereich unterhalb 1,7400 keV für Silicium (Si,  $Z = 14$ ), denn hier macht sich die Absorption der Fluoreszenzstrahlung bedingt durch den Massenabsorptionskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ) der Standard-Analysenatmosphäre stark bemerkbar. Die Lösung des Problems ist in der Verwendung eines Schutzgases (Helium) oder der Durchführung der Messwertaufnahme unter Vakuum zu finden. Für die NWG von Natrium (Na) unter Pu 238 - Anregung stimmen die ermittelten Werte mit den Angaben aus der Literatur annähernd überein.

Grundlage der vorhergegangenen Messungen zur Bestimmung der Matrixeffekte und der Nachweisgrenzen ist die Messwertaufnahme mit Hilfe des 47 mm - Targets, bei einem angestrebten Fehler der Nettoimpulsrate  $n_{Netto}$  von 1,00 %, mit einer statistischen Fehlergenauigkeit von  $3 \sigma$  (99,97 % Sicherheit). Hierbei wurden die Impulse der Netto-Peakflächen  $N_{Netto}$  und die des Untergrundes  $N_U$  mit Hilfe des Analysemodells „Smooth Filter“ für das „Untergrund-Fitting“ bestimmt. Die genauen Probenzusammensetzungen

bezüglich der relevanten Massenanteile ( $m_2$ ) können der Tabelle in Abbildung 8.1 auf Seite 100 entnommen werden. Daraus geht hervor, dass sich die Proben aus einem konstanten Schwefelanteil (25 %) und HWC-Anteil (50 %), sowie dem beigemischten Anteil des variablen Matricelements (25 %) zusammensetzen.

Des Weiteren besteht der Hauptteil der Proben zusätzlich aus einem nicht zu eliminierenden Anteil von Ballastelementen (Sekundärbestandteilen), welcher durch die chemischen Verbindungen der Analyselemente zu erklären ist. Hierbei handelt es sich um Wasserstoff (H)-, Kohlenstoff (C)-, Stickstoff (N)- und Sauerstoff (O)-Verbindungen mit ihrem verbindungsspezifischen Massenanteil  $m(\text{HCNO})$ .

## 9.5 Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Ordnungszahlen

Diese Untersuchungsreihe stellt den Kern der Elementuntersuchungen am Gamma-Spektrometer im unteren Emissions-Energiebereich dar. Hier soll der experimentell gewonnene Nachweis von Elementen unterhalb einer Ordnungszahl von  $Z = 13$  für Aluminium (Al, 1,4867 keV) auf seine Realisierung hin untersucht werden.

Hierfür wurden eine Auswahl von 12 verschiedenen Elementen von Kalium ( $Z = 19$ ) bis Kohlenstoff ( $Z = 6$ ) herangezogen und unter drei verschiedenen Analysenatmosphären untersucht. Mit Hilfe der allgemeinen Faustformel für die Peakidentifizierung auf Seite 40 (unten) konnte unter Berücksichtigung der dreifachen Sicherheit der Reststandardabweichung des Untergrundes die Elementauswahl eindeutig in nachweisbare, oder nicht nachweisbare Elemente unterschieden werden. Als Analysenatmosphäre dient hierbei eine Luft-Standardatmosphäre (STA) und eine Helium-Schutzgasatmosphäre (SG) unter Umgebungsdruck (1011 bis 1028 mbar (hPa)), sowie ein Vakuum (VA) bei einem Druck von  $3,0 \cdot 10^{-4}$  bis  $7,4 \cdot 10^{-5}$  mbar. Erst wenn die Nettopeakfläche größer als der  $3\sigma$ -Untergrund der Analyse ist, gilt das Element als gesichert nachgewiesen, welches in den Abbildungen 9.13 bis 9.15 anschaulich dargestellt werden konnte.

Gelingt unter Standardatmosphäre im unteren Energiebereich nur der eindeutige Nachweis von Aluminium (Al,  $Z = 13$ ), so verbessert sich bei der Verwendung eines Vakuums erwartungsgemäß die Element-Nachweisbarkeit, so dass der Nachweis von Fluor (F,  $Z = 9$ ) möglich wird. Unter einer He-Schutzgasatmosphäre scheint rein rechnerisch der Nachweis von Neon (Ne,  $Z = 10$ ) möglich zu werden, wobei ein Edelgas wie Neon nicht unter Schutzgas untersucht werden kann. Die Analysenatmosphäre wird bei Untersuchungen von Neongas dann auch zu einer Neon-Atmosphäre. Obwohl das Messergebnis der Netto-Peakfläche für die einmalig durchgeführte Neon-Analyse hervorragend in die

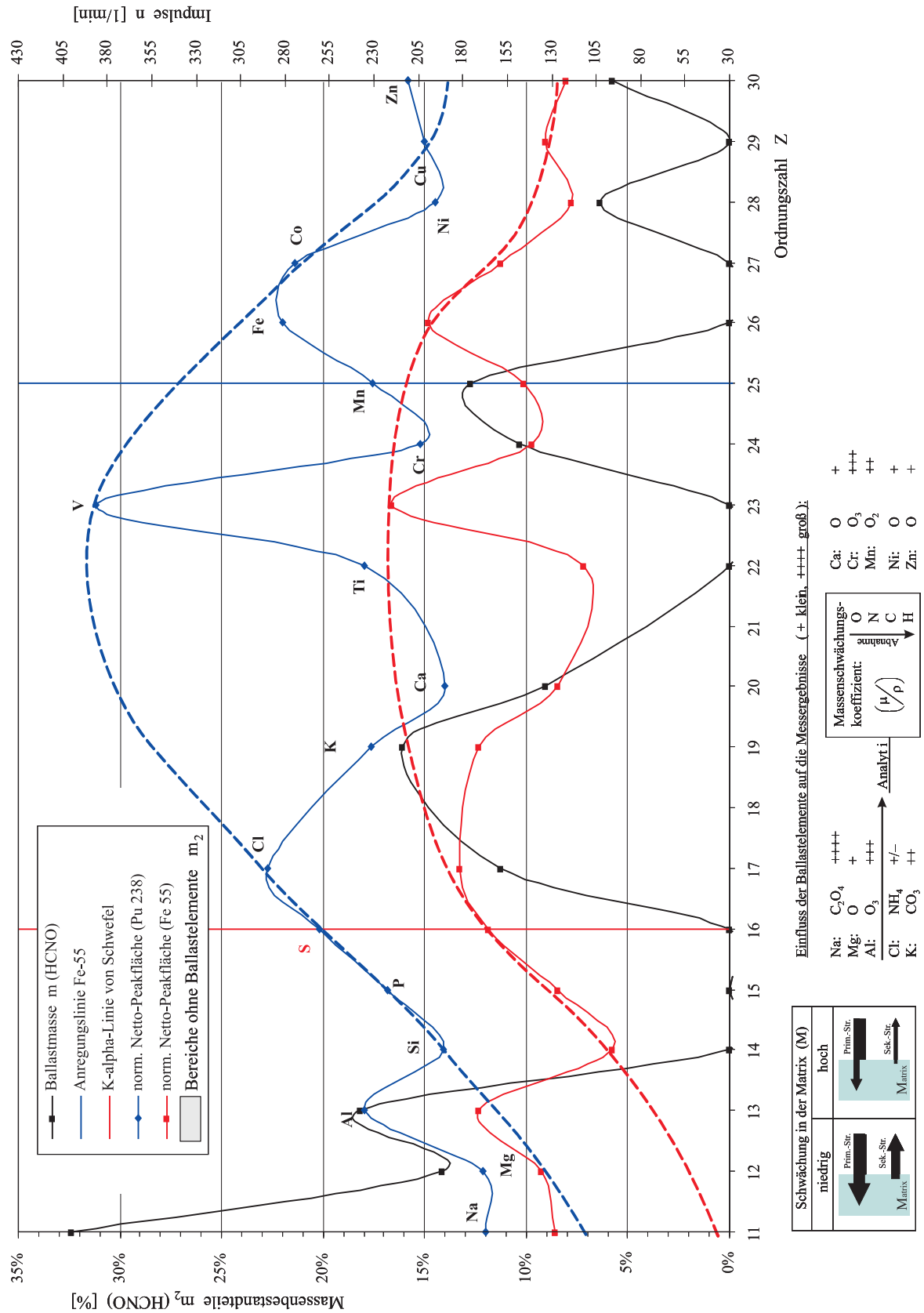


Abbildung 9.10: Die Auswirkungen von Proben - Sekundärbestandteilen

drei Messwertkolonnen passt, besteht hier ein nicht unerheblicher Unsicherheitsfaktor, da der relative Fehler für Neon bedingt durch die kurze Messzeit bei 29,87731 %, unter Berücksichtigung von  $3\sigma$  liegt. Des Weiteren liegt in den Messwertkolonnen ein Messfehler bei der Bestimmung des Untergrundes für die Ordnungszahl  $Z = 10$  vor, der sich aus dem Gesamtergebnis deutlich heraushebt. Auftretende Messfehler sind in den Tabellen 9.16 bis 9.19 mit einem (<sup>M</sup>) gekennzeichnet und sind nicht in die weiteren Analysen mit eingeflossen.

Die gewonnenen Ergebnisse für Fluor sind bezüglich der Durchführung einer neuen Messreihe zur Validierung recht viel versprechend, denn der gemessene Untergrund liegt mit einer Impulsrate von 0,785 Imp./min knapp unterhalb der normierten Nettopeakfläche mit 0,822 Imp./min. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten dreifachen Sicherheit verschiebt sich dieser Messwert zu einer Impulsrate von 1,02817 Imp./min und liegt damit gerade außerhalb des gesicherten Nachweises. Damit kann unter Helium-Schutzgasatmosphäre annähernd der gleiche Ordnungszahlenbereich abgedeckt werden, wie er unter Vakuum erzielt worden ist.

Berücksichtigt man hingegen bei der Bestimmung des fehlerbehafteten Untergrundes (gesicherter Nachweis) nur einen relativen Fehler von  $1\sigma$ , so können Elemente die vorher nicht als gesichert nachgewiesen werden konnten, nun ohne Probleme nachgewiesen werden. Für die Auswertung entscheidend sind hierbei die Schnittpunkte zwischen den Kurven des Untergrundes und denen der Netto-Peakflächen in den oben erwähnten Abbildungen. Der fehlerbehaftete Untergrund verschiebt sich nun in Richtung kleinerer Impulsraten  $n$ , somit verschieben sich die entscheidenden Schnittpunkte in den Abbildungen zu kleineren Ordnungszahlen.

Bedingt durch die geringe Anzahl von untersuchten Elementen unter He-Schutzgas kann dieses Messergebnis nur Tendenzen wiedergeben, so dass sich die genaue Lage der SG-Regressionsgerade gegenüber der STA-Regressionsgeraden und VA-Regressionsgeraden bei weiteren Untersuchungen noch geringfügig verschieben kann.

Bedingt durch technische Probleme die den Detektor betreffen, konnten letztendlich nicht alle Element-Untersuchungen durchgeführt werden. Davon betroffen waren die Messungen unter Vakuum und besonders die unter He-Schutzgas, hervorgerufen durch die Empfindlichkeit des Detektors gegen eindringendes Helium, welches das Detektorvakuum zerstört; bei einem bedingt gasdurchlässigen (für Helium) Detektorfenster aus Beryllium.

Die Grundlage dieser Untersuchungen stellt die absolute Vergleichbarkeit der verwendeten Einzelmessungen dar, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Messzeiten, Messwert-Aufnahmedaten und prozentualen Elementanteilen erst normiert werden mussten. Dies



wurde zum Teil mit Hilfe eines Formfaktors  $F$  durchgeführt, welcher für sämtlich verwendete Elemente die aktuelle Messwert-Aktivität der verwendeten Fe 55 - Quelle auf ein einheitliches Bezugsdatum (15.10.2006) korrigiert. Die Grundlage hierfür stellt die Zerfallskorrektur bezogen auf die Anfangsaktivität  $A_0$  und der aktuellen Messaktivität  $A_1$  dar; es gilt daher:

$$A_i = \lambda \cdot N_i \qquad A_1 = A_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot (t_1 - t_0)} \quad (9.1)$$

$$F = \frac{N_1}{N_0} = \frac{A_1}{A_0} = \frac{1}{e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot (t_0 - t_1)}} \quad (9.2)$$

Darüber hinaus wurden sämtliche Massenanteile auf 100 % normiert, um so eine einheitliche, vergleichbare Basis für die registrierten Impulse  $N$ , den Nettoimpulsen  $N_{Netto}$ , sowie für die Impulse des Untergrundes  $N_U$  zu bekommen. Darüber hinaus vereinen die Größen  $N^F$ ,  $N_{Netto}^F$  und  $N_U^F$  die Berücksichtigung des Formfaktors und die 100 %-Normierung.

Zusätzlich wurden die Impulse der Elemente korrigiert, welche aufgrund der Blindwertmessungen für Standardatmosphäre, Schutzgasatmosphäre und Vakuum schon einen messbaren Elementanteil, bedingt durch das Equipment aufwiesen. Hierunter fallen die Elemente, die in den Analysentabellen mit einem (\*) gekennzeichnet sind.

Durch die hier gewonnenen Ergebnisse muss die prinzipielle Aussage von Abbildung 6.3 auf Seite 77 über das Verhältnis der Fluoreszenz-/Augerausbeute neu überdacht werden. Der in den Gleichungen 6.15 und 6.16 aufgeführte Parameter  $\beta$  verändert sich durch die experimentellen Vorgaben (Geometrie etc.) entscheidend, so dass sich der Unsicherheitsbereich beider Ausbeuten zu niedrigen Ordnungszahlen verschiebt.

Daraus ergibt sich mit Hilfe der theoretischen Betrachtung aus der Tabelle in Abbildung 14.2 auf Seite 209 im Anhang annähernd der in Abbildung 9.11 dargestellte Sachverhalt, wodurch eine hinreichend große Röntgenfluoreszenz-Ausbeute für Fluor und benachbarte Elemente gewährleistet ist. Die Nachweisbarkeit der Elemente verbessert sich damit von (1) - Magnesium (Mg) nach (2) - Fluor (F) wie in Abbildung 9.11 dargestellt. Dies bedeutet, dass sich beide Kurven nach links, zu kleineren Ordnungszahlen  $Z$  verschieben. Damit verschiebt sich analog dazu auch die 50 % - Trennlinie (\*) aus dem Bereich Germanium (Ge)/Arsen (As) in den Bereich Mangan (Mn).

Die neu gewonnenen Ergebnisse unterstützen darüber hinaus die Annahmen über die Intensitätsverhältnisse  $I(\overline{x}_{ges})/I(0)$  bei der Massenschwächung aus Abbildung 4.17 auf



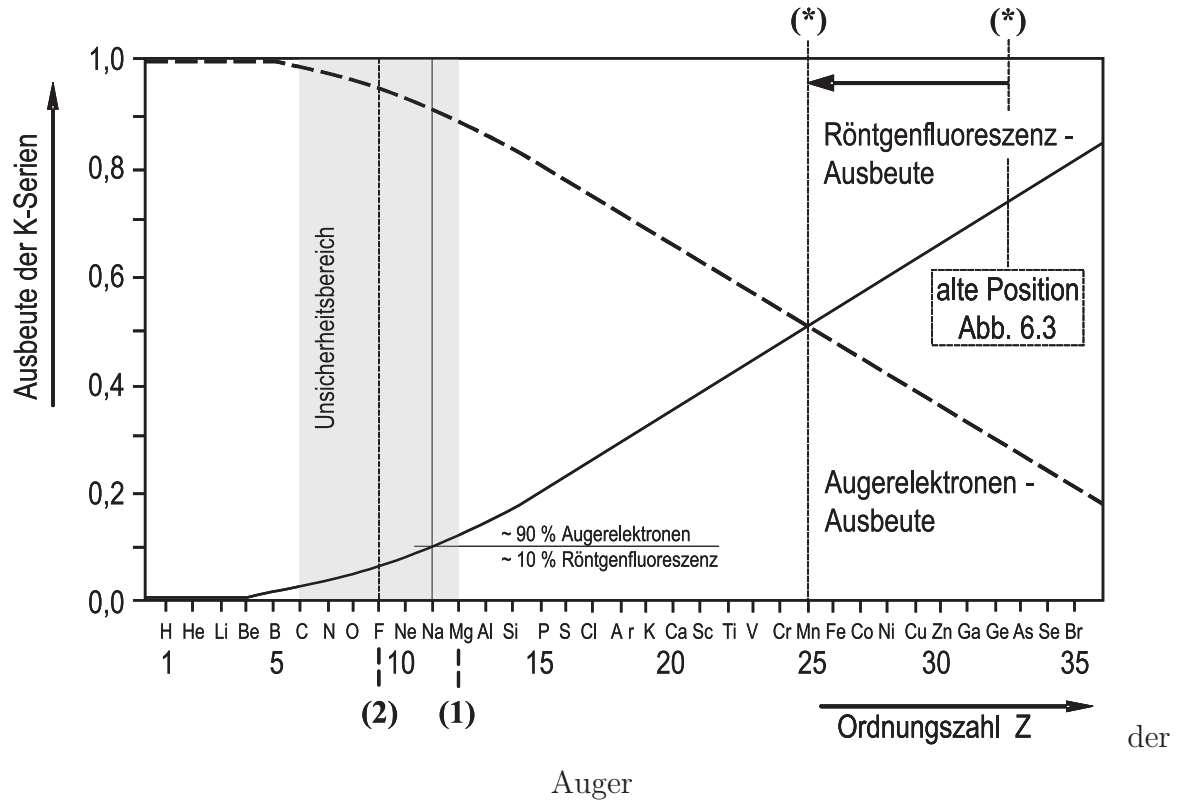


Abbildung 9.11: Variante der theoretischen Betrachtung der Auger-Elektronen-Ausbeute (eigene Zusammenstellung)

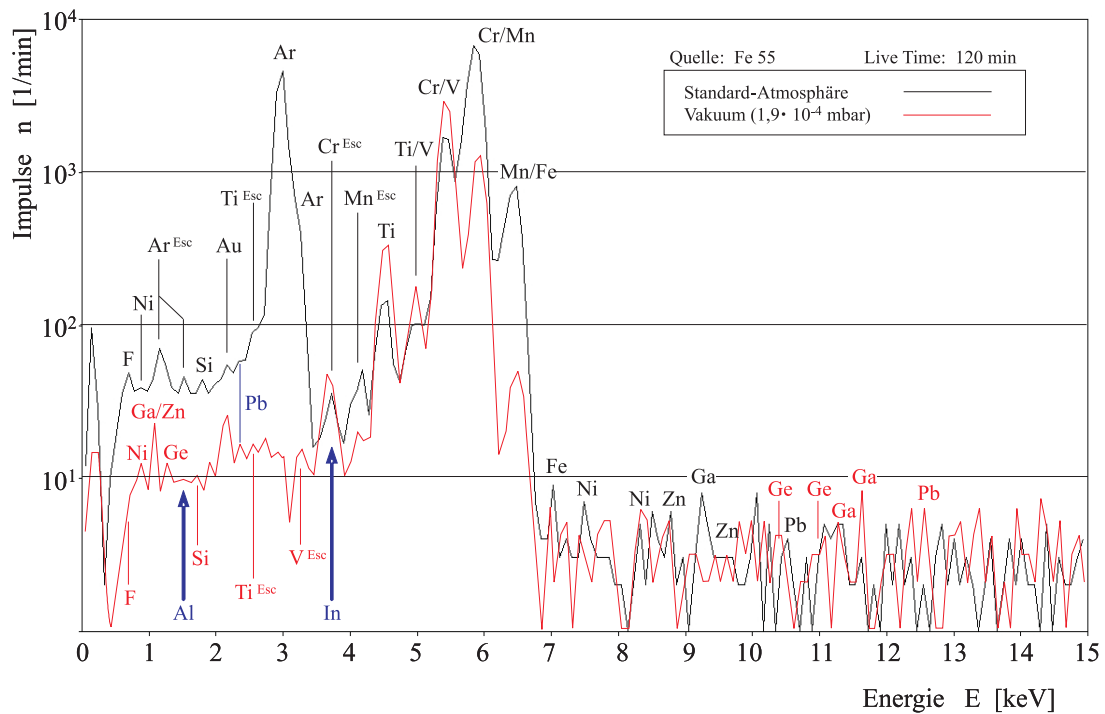


Abbildung 9.12: Blindwerterfassung des unteren Energiebereichs ohne Target / Fe 55

Seite 58. Weiterhin kann hieraus der Schluss gezogen werden, dass eine eindeutige Verbesserung der Element-Nachweisbarkeit nur durch einen Austausch des Detektorfensters erfolgen kann. Eine kleine Verbesserung ist allerdings durch die Verwendung anderer Equipment-Materialien möglich, die nicht im relevanten Energiebereich der Elemente liegen. Aufschluss hierüber kann die Abbildung 9.12 der Blindwerte der Vakuum-Messkammer für die zwei verwendeten Eck-Analysenatmosphären (ohne He) geben. Aus der obigen Abbildung ist ersichtlich, dass sich Equipment-Peaks im Bereich von Fluor (F), Natrium (Na), Aluminium (Al), Silicium (Si), Gold (Au), Vanadium (V), Chrom (Cr), Titan (Ti) und Eisen (Fe) bemerkbar machen und somit die genaue Analyse erschweren. Durch den Wegfall des Argon-Peaks kann der Untergrund bei der Verwendung von Vakuum um rund eine Dekade abgesenkt werden.

Datenbezug: Elemente ( $K_{\alpha}$ -Linie) bei einem rechnerischen Anteil von 100 Gew.-%								Elementanalyse			
	Anteil [%]	Faktor F	Datum tt.mm.jj	Druck p [mbar]	Totzeit $\tau$ [%]	Messzeit t [min]	Impulse		Impulsrate n [min <sup>-1</sup> ]	$f_{rel}^{3\sigma}$ [%]	Soll-Messzeit f (1%), t [h]
							N	N <sup>F</sup>			
C	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na <u>F</u> *	45,2470	0,4986	14.01.04	1022	0,14	120	67	73,833	0,615	34,9137	2437,93
<u>Na</u> O*	34,3133	0,9945	07.11.06	1019	0,08	1320	481	1394,044	1,056	8,0349	1420,33
Mg	100,0000	0,9931	05.10.06	1018	0,04	2400	2109	2094,447	0,873	6,5552	1718,83
Al	100,0000	0,9815	18.09.06	1020	0,03	1140	3253	3192,746	2,801	5,3093	535,59
Si	25,0000	0,8569	06.03.06	1010	0,07	2076	15276	52360,889	25,222	1,3110	59,47
P	100,0000	0,3878	16.01.03	1015	0,16	30	9557	3706,158	123,539	4,9279	12,14
S	100,0000	0,4990	15.01.06	1022	0,27	120	119675	59713,325	497,611	1,2277	3,01
Cl	60,6628	0,5158	03.03.04	1029	0,35	60	77209	65652,094	1094,202	1,1708	1,37
Ar	0,9300	0,9862	25.09.06	1016	0,04	120	4625	490471,982	4087,267	0,4284	0,37
Ne	8,0000	1,0028	19.10.06	1000	0,07	150	43	538,991	3,593	12,9220	417,45
C	100,0000	0,9986	13.10.06	4,0 E-5	0,19	4140	4019	4013,438	0,969	4,7355	1547,30
Na <u>F</u>	45,2470	0,4976	11.01.04	7,4 E-5	0,05	2700	328	360,702	0,134	15,7960	11228,10
<u>Na</u> O	34,3133	0,9883	28.09.06	1,2 E-4	0,08	2700	1309	3770,202	1,396	4,8858	1074,21
Mg	100,0000	0,9890	29.09.06	1,0 E-4	0,05	1440	13466	13317,630	9,248	2,5996	162,19
Al	100,0000	0,9828	20.09.06	3,0 E-4	0,04	1220	52857	51949,848	42,582	1,3162	35,23
Si	25,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	60,6628	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar	0,9300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erklärung: 1. Abschnitt = Standard-Atmosphäre , 2. Abschnitt = Ne - allgemein gültig , 3. Abschnitt = Vakuum											

Tabelle 9.16: Datenbasis für Messwertanalyse verschiedener Elemente I / Fe 55 157

Datenbezug: Elemente ( $K_\alpha$ -Linie) bei einem rechnerischen Anteil von 100 Gew.-% / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8												
Element			Zeit		Elementanalyse / Peakflächen							
Z	Name	Faktor F	Datum tt.mm.jj	Mess- t [min]	Impulse		Impulsrate $n_N$ [min <sup>-1</sup> ]	$f_{rel}^{N_{Netto}}$ [%]	Impulse		Impulsrate $n_U$ [min <sup>-1</sup> ]	$f_{rel}^{3\sigma}$ [%]
					$N_{Netto}$	$N_{Netto}^F$			$N_{Unterg}$	$N_{Unterg}^F$		
6	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Na <u>F</u> *	0,4986	14.01.04	120	74	81,55	0,680	19,621	87	95,87	0,799	30,639
11	<u>Na</u> O*	0,9945	07.10.06	1320	558	1617,21	1,225	2,968	1081	3132,98	2,373	5,360
12	Mg	0,9931	05.10.06	2400	3713	3687,38	1,536	3,417	9449	9383,80	3,910	3,097
13	Al	0,9815	18.09.06	1140	4556	4461,80	3,914	2,286	3825	3754,15	3,293	4,896
14	Si	0,8569	06.03.06	2076	22993	78812,12	37,963	0,343	36495	125092,35	<sup>M</sup> 60,256	0,848
15	P	0,3878	16.01.03	30	16196	6280,73	209,358	2,038	264	102,38	3,413	29,650
16	S	0,4990	15.01.04	120	194548	97072,14	808,934	0,441	2982	1487,91	12,399	7,777
17	Cl	0,5158	03.03.04	60	124972	106265,77	1771,096	0,321	2306	1960,83	32,681	6,775
18	Ar	0,9862	25.09.06	120	8895	943296,93	7860,808	0,010	105	11135,04	92,792	2,843
10	Ne	1,0028	19.10.06	150	11	137,88	0,919	7,253	70	877,43	<sup>M</sup> 5,850	10,128
6	C	0,9986	13.10.06	4140	191	190,74	0,046	13,107	435	434,40	0,105	14,394
9	Na <u>F</u>	0,4976	11.01.04	2700	746	820,38	0,304	4,876	551	605,94	0,224	12,187
11	<u>Na</u> O	0,9883	28.09.06	2700	4429	12756,48	4,725	0,713	1818	5236,23	1,939	4,146
12	Mg	0,9890	29.09.06	1440	42588	42118,76	29,249	0,527	2974	2941,23	2,043	5,532
13	Al	0,9828	20.09.06	1220	145585	143086,41	117,284	0,281	5394	5301,43	4,345	4,120
14	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erklärung: 1. Abschnitt = Standard-Atmosphäre , 2. Abschnitt = Ne - allgemein gültig , 3. Abschnitt = Vakuum												

Tabelle 9.17: Messergebnisse, Elemente unter verschiedenen Atmosphären / Fe 55

Datenbezug: Elemente ( $K_{\alpha}$ -Linie) bei einem rechnerischen Anteil von 100 Gew.-%									Elementanalyse		
	Anteil [%]	Faktor F	Datum tt.mm.jj	Druck p [mbar]	Totzeit $\tau$ [%]	Messzeit t [min]	Impulse		Impulsrate n [ $\text{min}^{-1}$ ]	$f_{rel}^{3\sigma}$ [%]	Soll-Messzeit f (1%), t [h]
C	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaF*	45,2470	0,5017	23.01.04	1000	0,12	120	93	103,126	0,859	29,5419	1745,44
NaO*	34,3133	0,5014	22.01.04	1000	0,19	60	73	106,668	1,778	29,0472	843,74
MgO	60,3036	0,5014	22.01.04	1000	0,16	20	339	281,857	14,093	17,8693	106,44
Al	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	25,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	100,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	60,6628	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar	0,9300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ne	8,0000	1,0028	19.10.06	1000	0,07	150	43	538,991	3,593	12,9220	417,45
<p>Aus technischen Gründen konnten die Messergebnisse der Ordnungszahlen 6 und 13 - 18 nicht in die Analyse unter Schutzgas mit einfließen !</p> <p>Der Hauptgrund für den Wegfall der Werte ist in der Durchlässigkeit des Detektorfensters (<math>25,4 \mu\text{m}</math> Beryllium) für die Helium - Schutzgasatmosphäre begründet.</p> <p>Nach einiger Zeit kommt es zu einer Anreicherung des Detektor-Vakuums mit Helium und damit zu Kühlungsverlusten, verbunden mit einer rapide steigenden Anzahl von Messfehlern !!</p>											
Erklärung: 1. Abschnitt = Helium-Schutzgasatmosphäre , 2. Abschnitt = Ne - allgemein gültig											

Tabelle 9.18: Datenbasis für Messwertanalyse verschiedener Elemente II / Fe 55

Datenbezug: Elemente ( $K_{\alpha}$ -Linie) bei einem rechnerischen Anteil von 100 Gew.-% / Smooth-Filter, Iterationsschritte: 8												
Element			Zeit		Elementanalyse / Peakflächen							
Z	Name	Faktor F	Datum tt.mm.jj	Mess- t [min]	Impulse		Impulsrate	$f_{rel}^{N_{Netto}}$	Impulse		Impulsrate	$f_{rel}^{3\sigma}$
					$N_{Netto}$	$N_{Netto}^F$	$n_N [\text{min}^{-1}]$	[%]	$N_{Unterg}$	$N_{Unterg}^F$	$n_U [\text{min}^{-1}]$	[%]
6	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	NaF*	0,5017	23.01.04	120	89	98,69	0,822	15,199	76	94,26	0,785	30,901
11	NaO*	0,5014	22.01.04	60	69	100,823	1,680	12,894	71	71,60	1,193	35,454
12	MgO	0,5014	22.01.04	20	480	399,09	19,955	5,763	26	21,62	1,081	64,524
13	Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Ne	1,0028	19.10.06	150	11	137,88	0,919	7,253	70	877,43	<sup>M</sup> 5,850	10,128
<p>Aus technischen Gründen konnten die Messergebnisse der Ordnungszahlen 6 und 13 - 18 nicht in die Analyse unter Schutzgas mit einfließen !</p> <p>Der Hauptgrund für den Wegfall der Werte ist in der Durchlässigkeit des Detektorfensters (25,4 <math>\mu\text{m}</math> Beryllium) für die Helium - Schutzgasatmosphäre begründet.</p> <p>Nach einiger Zeit kommt es zu einer Anreicherung des Detektor-Vakuums mit Helium und damit zu Kühlungsverlusten, verbunden mit einer rapide steigenden Anzahl von Messfehlern !!</p>												
Erklärung: 1. Abschnitt = Helium-Schutzgasatmosphäre , 2. Abschnitt = Ne - allgemein gültig												

Tabelle 9.19: Messergebnisse, Elemente unter He-Schutzgas / Fe 55

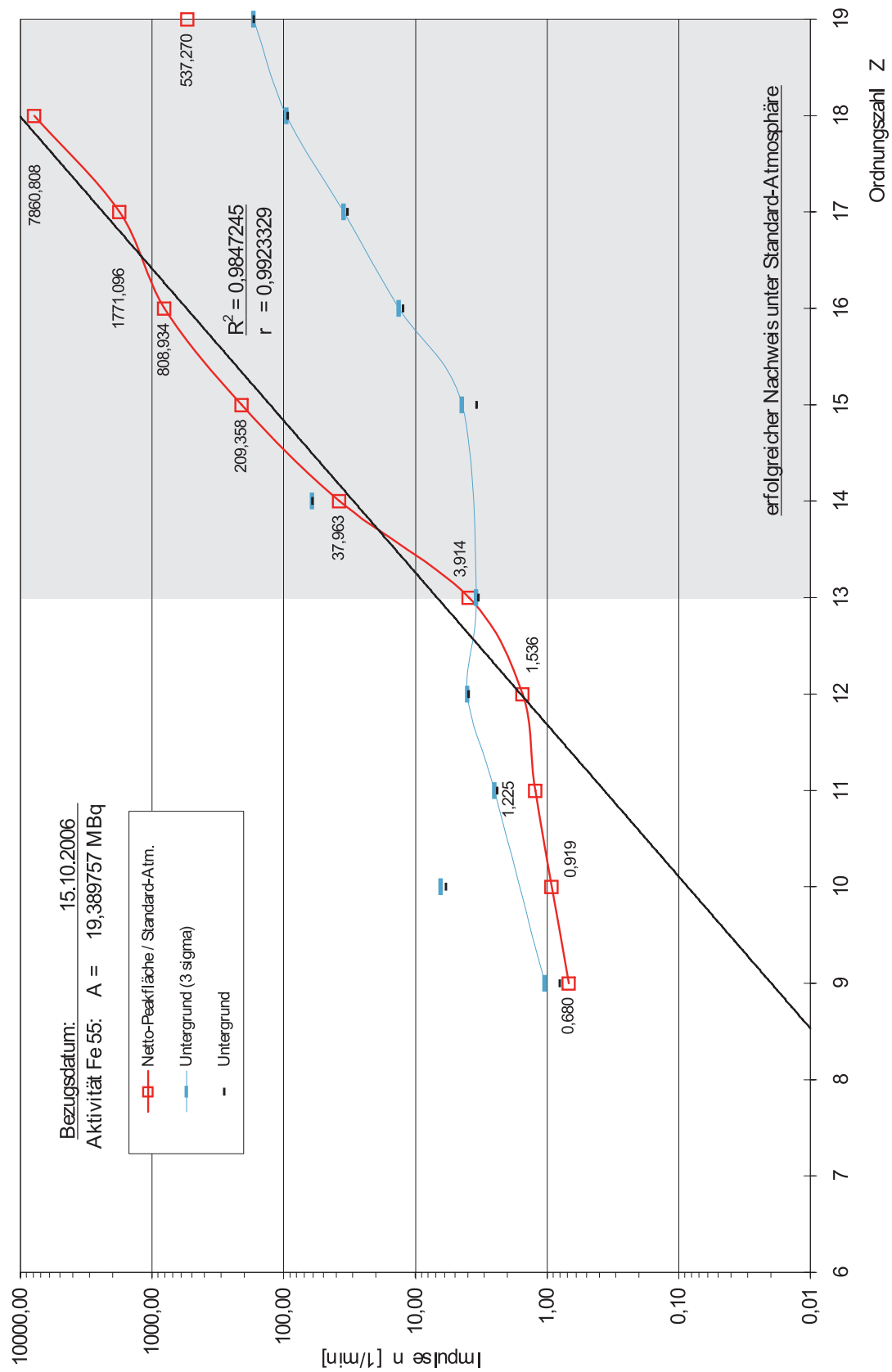


Abbildung 9.13: Nachweis von Elementen unter Standard-Atmosphäre / Fe 55

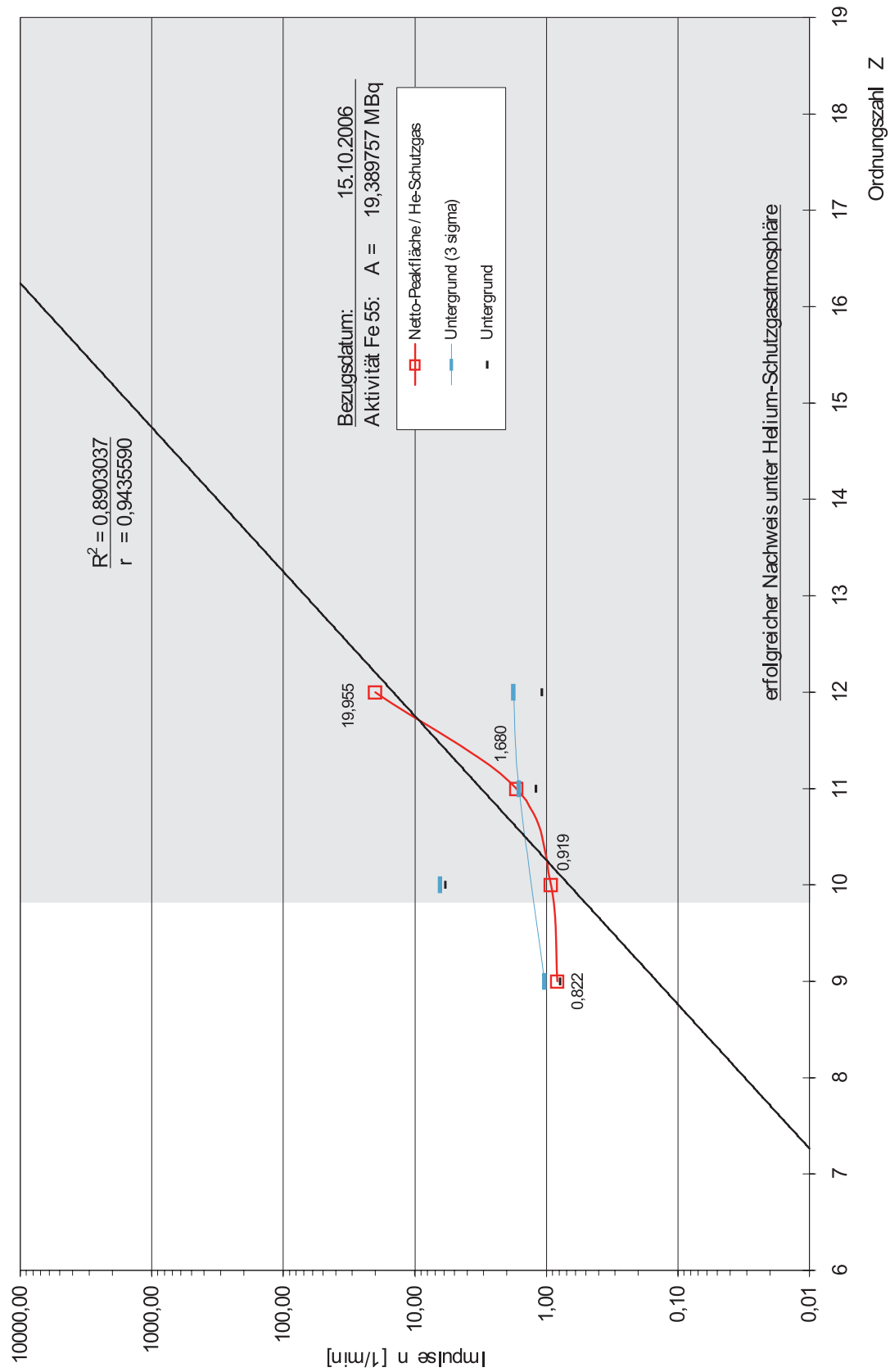


Abbildung 9.14: Nachweis von Elementen unter Schutzgas-Atmosphäre / Fe 55



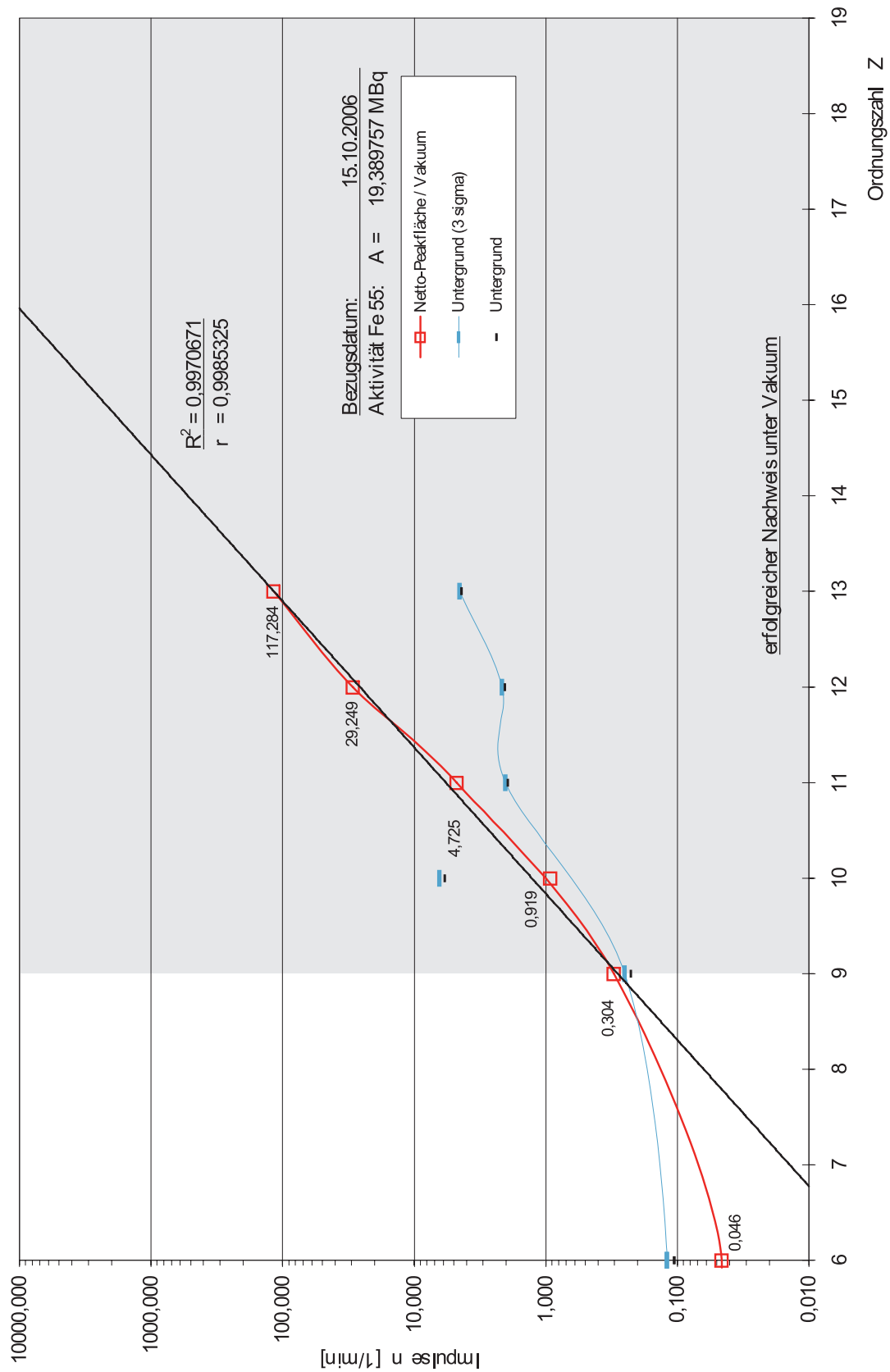


Abbildung 9.15: Nachweis von Elementen unter Vakuum-Atmosphäre / Fe 55

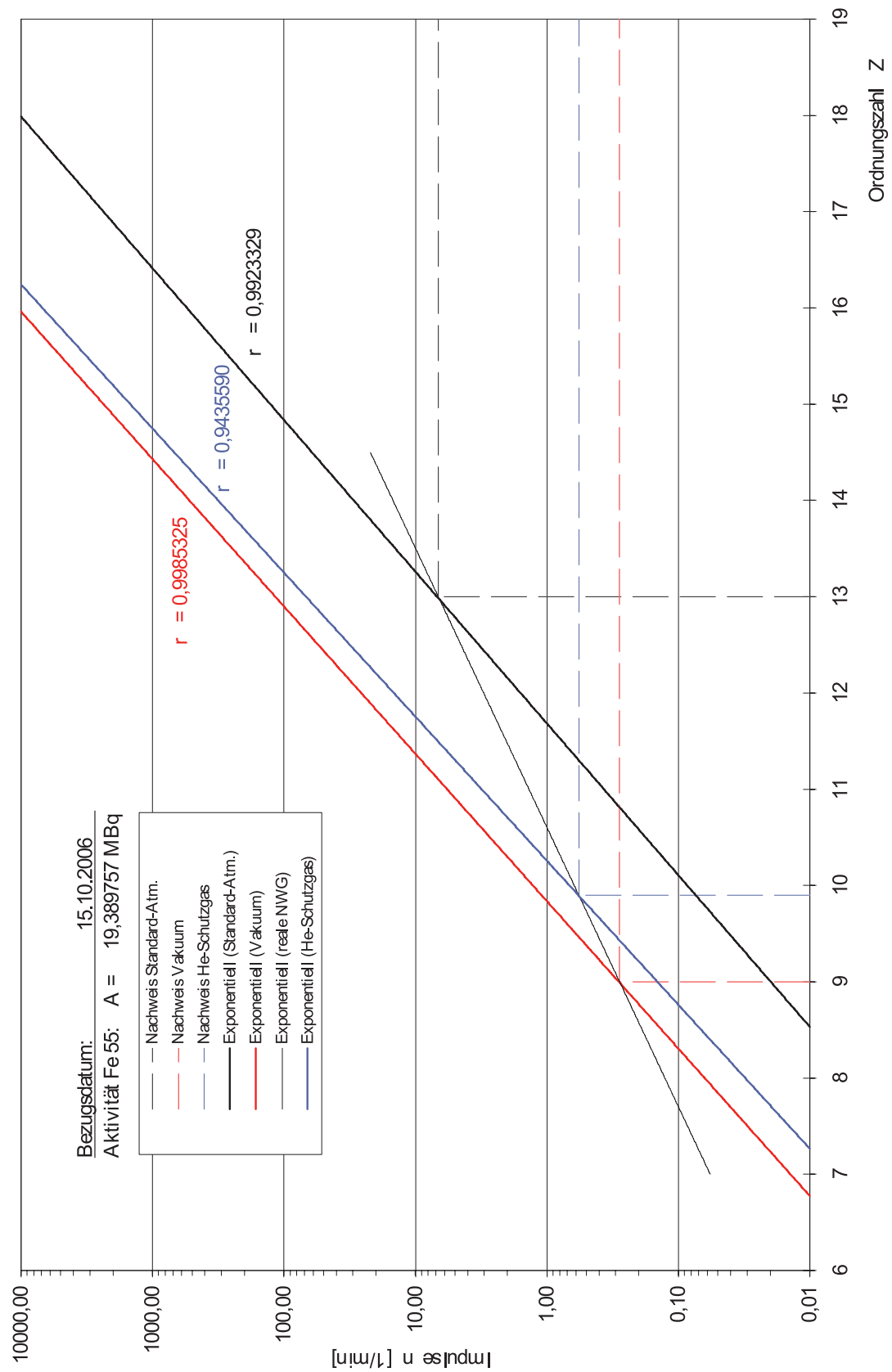


Abbildung 9.16: Nachweiskurven für verschiedene Analysen-Atmosphären / Fe 55

# 10 Auswertung der Messergebnisse

## 10.1 Bestimmung der verschiedenen Regressionen

Wie bereits in Kapitel 6.1 auf Seite 68 dargestellt, erfolgt die Abschwächung der Gamma- und der Fluoreszenzstrahlung nach dem exponentiellen Schwächungsgesetz. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Impulsrate von der Absorberdicke (Schichtdicke) bzw. der Flächendichte kann durch logarithmieren der Impulsrate ein linearer Zusammenhang zwischen Flächendichte und Impulsrate hergeleitet werden. Aufgrund von statistischen Schwankungen der Impulsrate und fehlerbehafteten Messgrößen liegen die ermittelten Wertepaare jedoch nicht exakt auf einer Geraden, sondern streuen um einen gewissen Unsicherheitsbereich.

Mit Hilfe einer Regressionsgeraden können nun diese Schwankungen ausgeglichen werden. Ziel einer Regressionsanalyse ist es, eine Regressions- oder Ausgleichsgerade so durch die erhaltenen Messpunkte zu legen, dass der Fehler der sich durch die Abweichung der einzelnen Punkte von der Regressionsgeraden ergibt, möglichst klein wird. Der Regressionsanalyse liegt das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate zugrunde, welches bedeutet, dass die Ausgleichsgerade so zu legen ist, dass die Summe der Quadrate aller Abstände von der Geraden möglichst klein wird. Zur Beurteilung der Genauigkeit der ermittelten Regressionsgeraden wird der Korrelationskoeffizient  $r$  (auch als  $R^2$  verwendet) herangezogen, welcher ein Maß für die lineare Abhängigkeit der Werte ist.

Allgemein gilt für die Regressionsgerade:

$$y = a + b \cdot x \quad (10.1)$$

Die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der Regressionsgeraden errechnen sich nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate bei  $n$  Messwerten von  $x$  und  $y$  wie folgt:

$$a = \frac{\Sigma y - b \cdot \Sigma x}{n} \quad (10.2)$$

$$b = \frac{n \cdot \sum x y - \sum x \cdot \sum y}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (10.3)$$

Für den Korrelationskoeffizienten r gilt:

$$r = \frac{n \cdot \sum x y - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{[n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (10.4)$$

Für die obigen Formeln gilt:

y = ln (n<sub>Netto</sub>), ln (n)

x =  $\bar{x}_{ges}$

n = Anzahl der Messwerte

$$\ln (n) = a + b \cdot \bar{x}_{ges} \quad (10.5)$$

Aus den Messwerten der Tabellen 9.1 und 9.2 ergeben sich nach den obigen Formeln folgende Daten für die Koeffizienten der verschiedenen Elemente:

Elementlinien	a	b	r	R <sup>2</sup>
Ni K <sub>α</sub>	-1,7984	0,1427	0,9771	0,9547
Ni K <sub>α</sub> <sup>Netto</sup>	-1,6104	0,1517	0,9847	0,9697
Cu K <sub>α</sub>	1,0165	-0,0513	0,9979	0,9958
Cu K <sub>α</sub> <sup>Netto</sup>	1,2265	-0,0526	0,9635	0,9283
Zn K <sub>α</sub>	0,8060	-0,1065	0,9842	0,9686
Zn K <sub>α</sub> <sup>Netto</sup>	0,3250	-0,0347	0,3280	0,1076
Zn K <sub>β</sub>	-1,4139	-0,1113	0,9493	0,9011
Zn K <sub>β</sub> <sup>Netto</sup>	-0,3355	-0,0351	0,3301	0,1089
Ar K <sub>α</sub>	3,0777	0,0047	0,8863	0,7855
Ar K <sub>α</sub> <sup>Netto</sup>	3,5182	0,0084	0,9082	0,8247

Tabelle 10.1: Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Impulsraten und Nettopeakflächen bei der Ni - Galvanisierung (Fe 55)

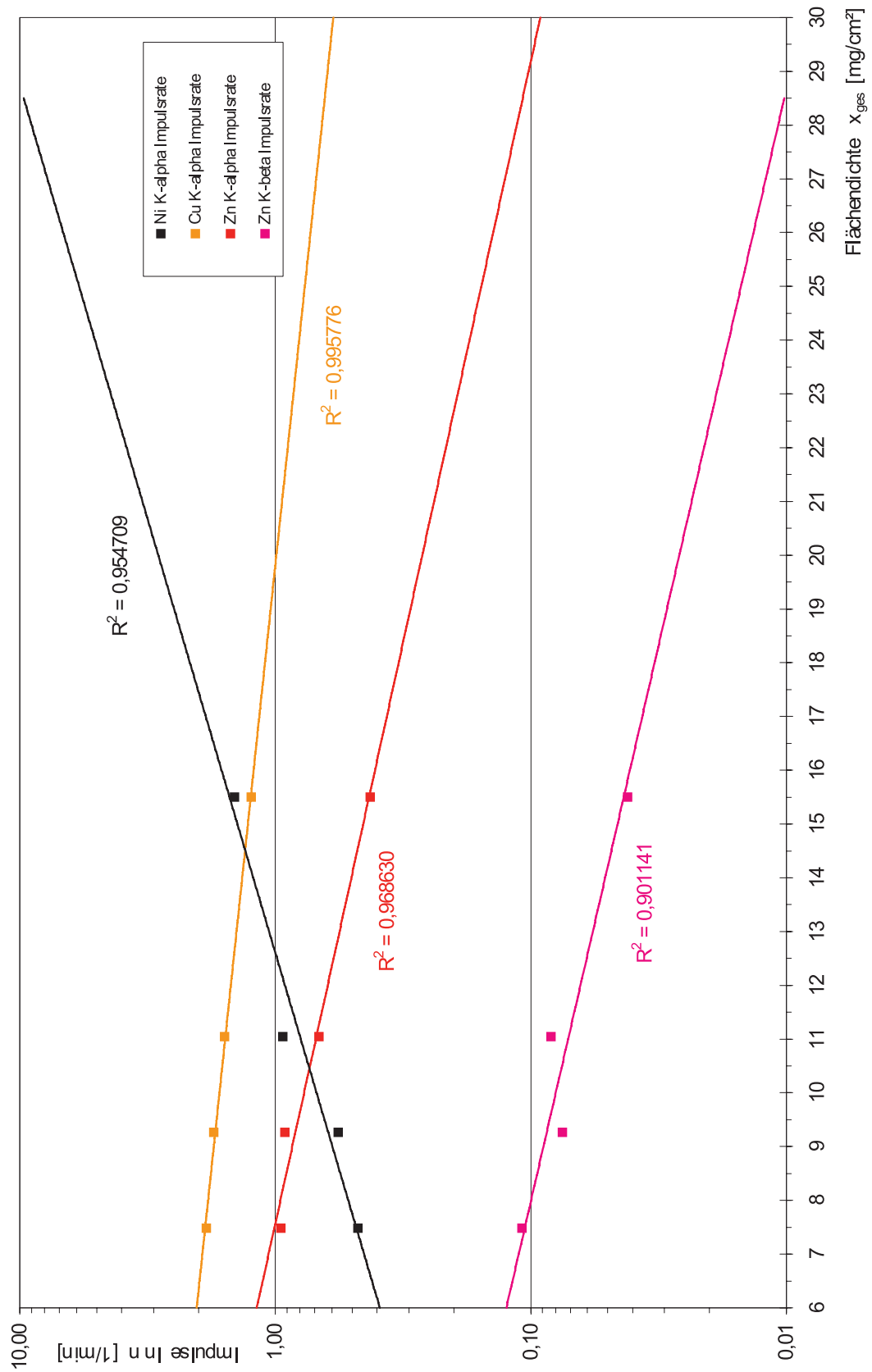


Abbildung 10.1: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Impulsraten)

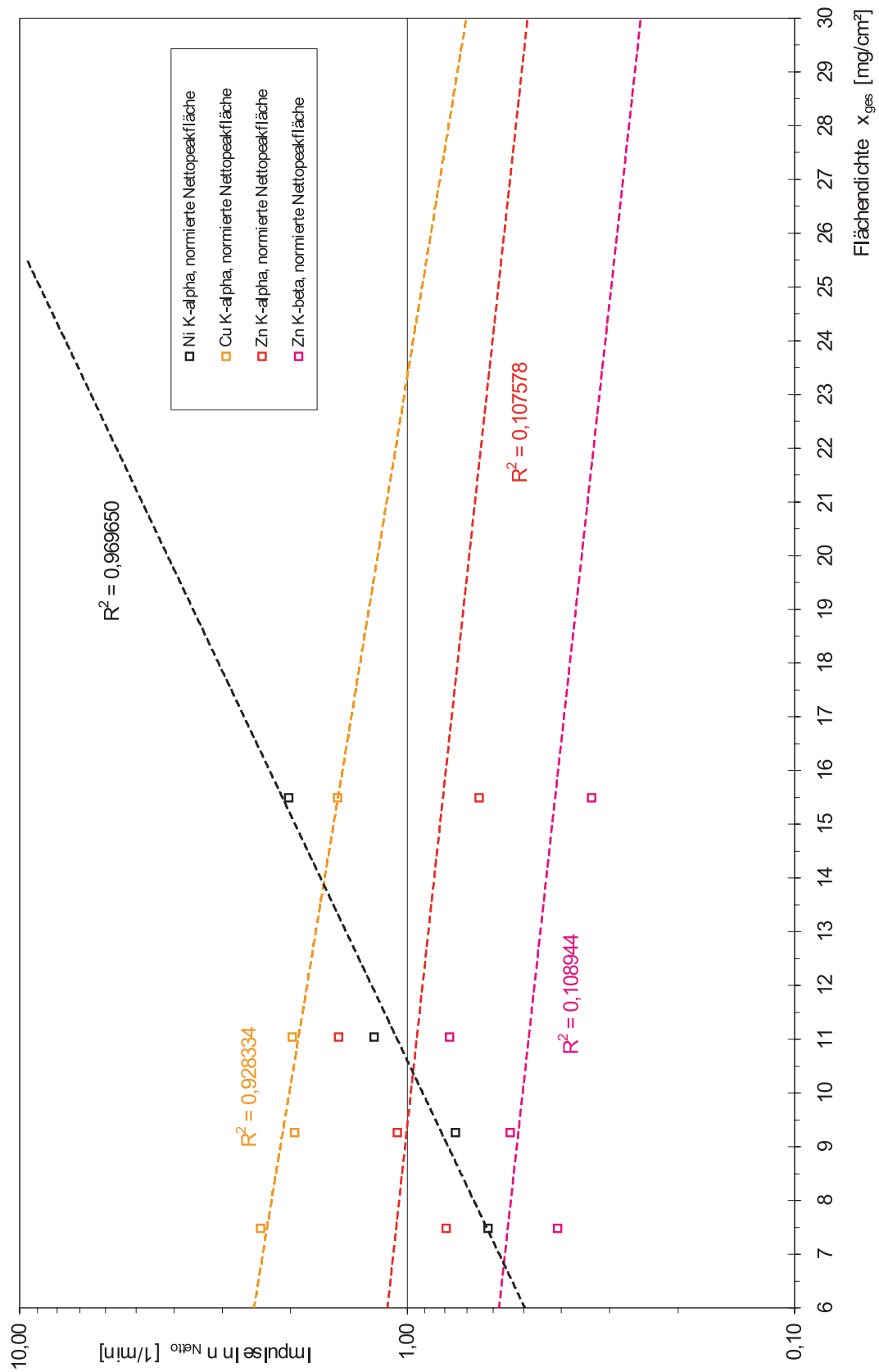


Abbildung 10.2: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Nettopeakflächen)

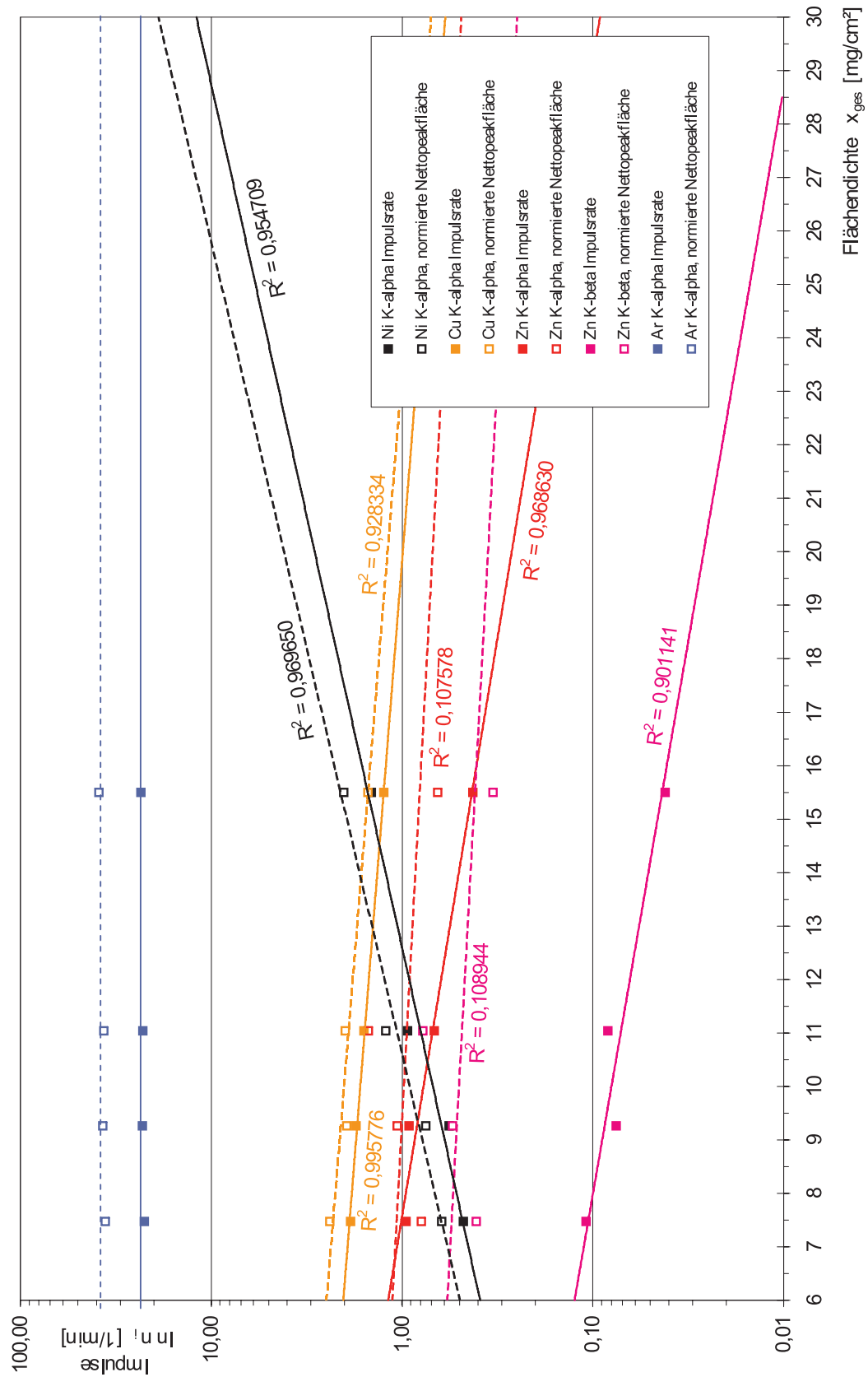


Abbildung 10.3: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Vergleichende Ansicht)

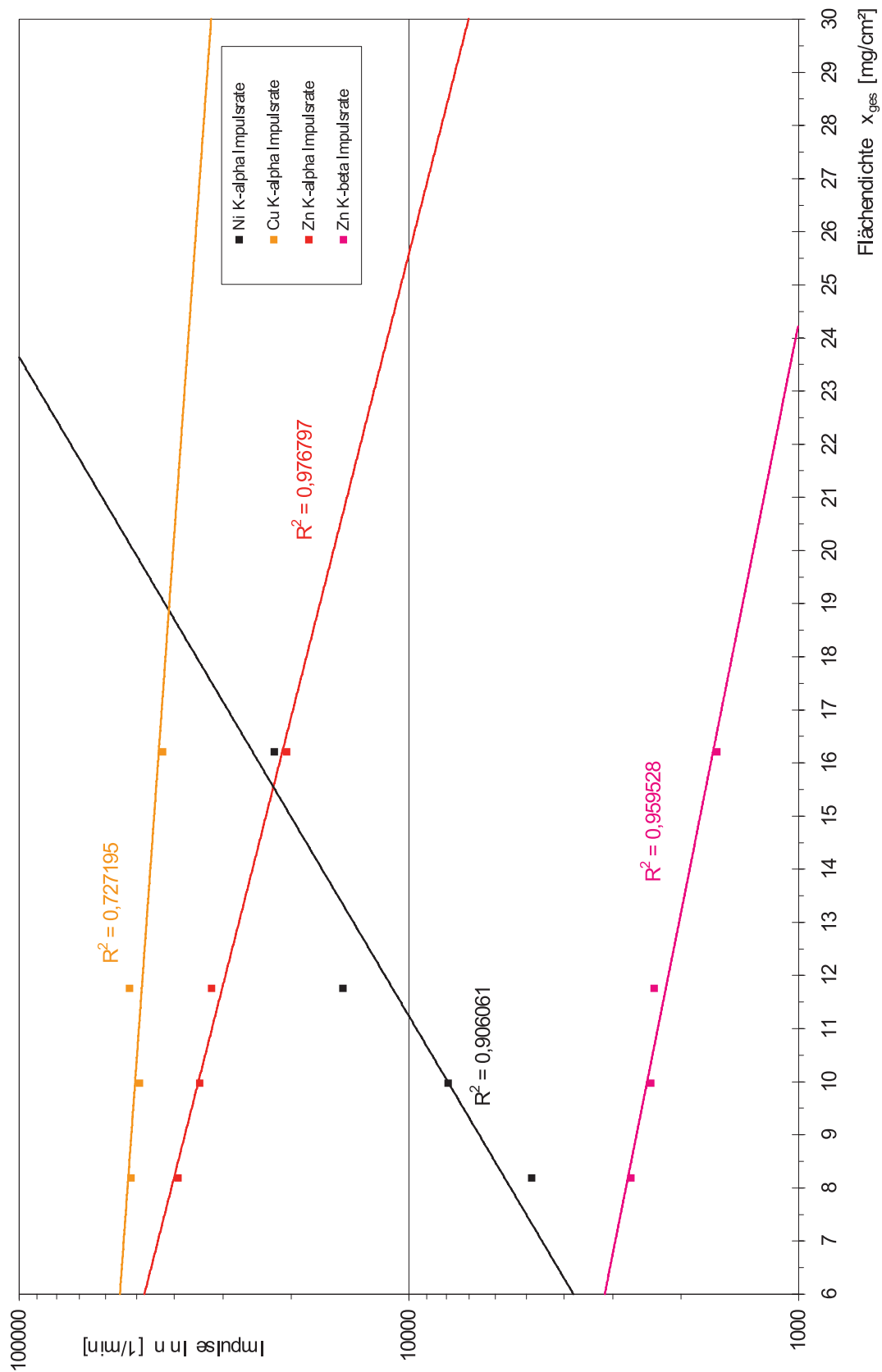


Abbildung 10.4: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Impulsraten)



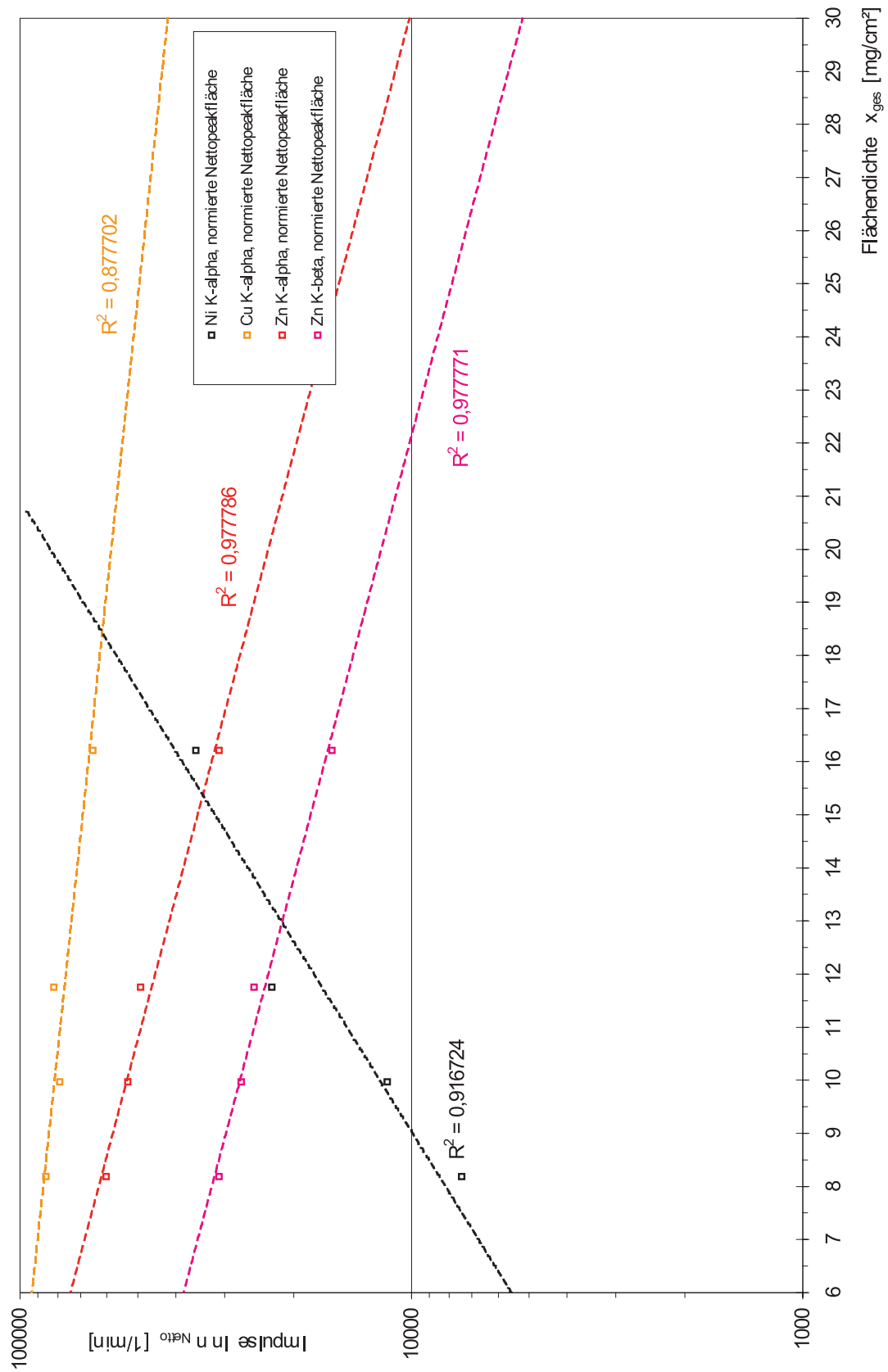


Abbildung 10.5: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Nettopeakflächen)

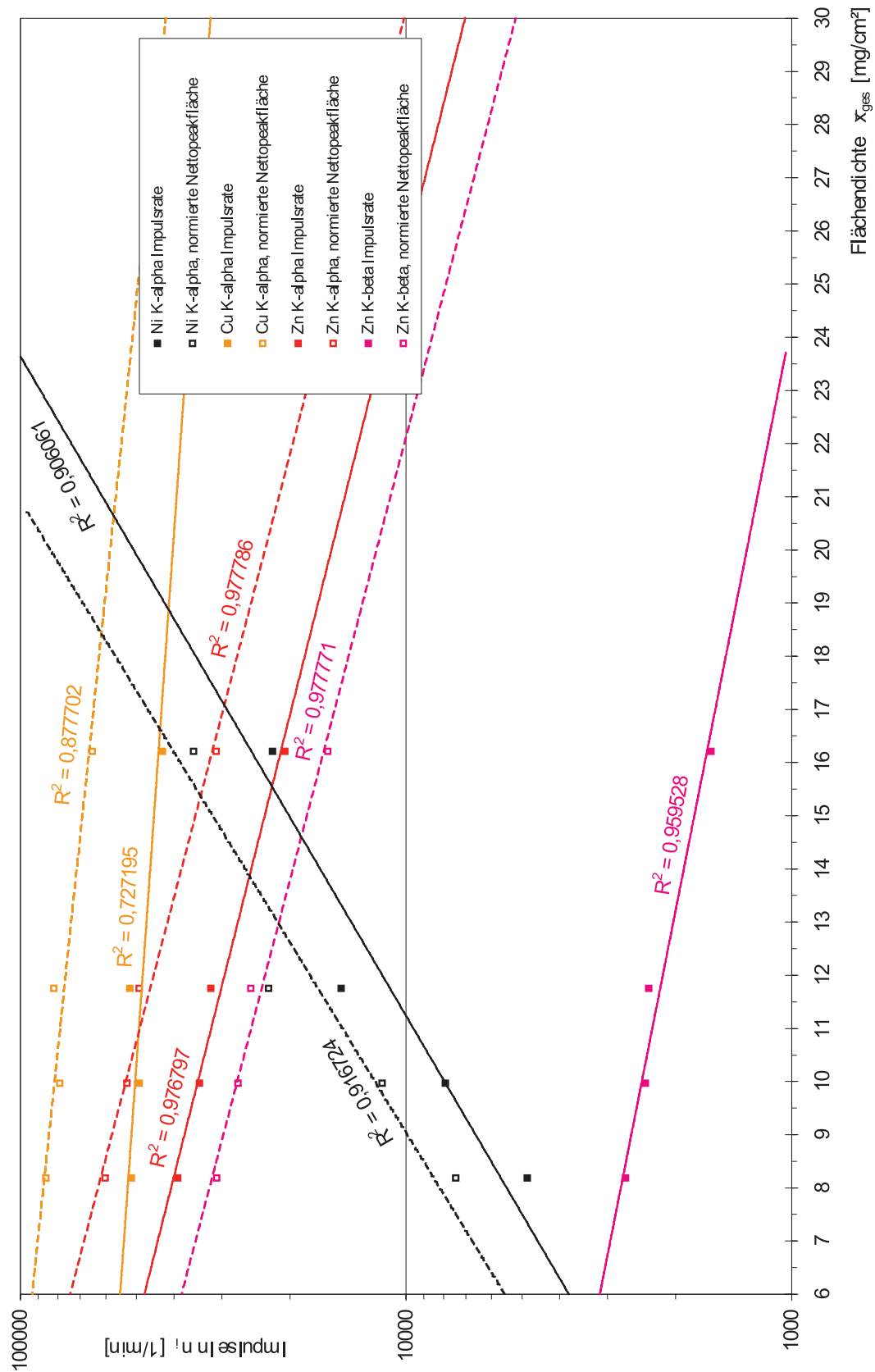


Abbildung 10.6: Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Vergleichende Ansicht)

### 10.1. Bestimmung der verschiedenen Regressionen

Elementlinien	a	b	r	R <sup>2</sup>
Ni $K_{\alpha}$	7,1242	0,1857	0,9519	0,9061
Ni $K_{\alpha}^{Netto}$	7,4580	0,1937	0,9575	0,9167
Cu $K_{\alpha}$	11,0522	-0,0225	0,8528	0,7272
Cu $K_{\alpha}^{Netto}$	11,6425	-0,0333	0,9369	0,8777
Zn $K_{\alpha}$	11,2516	-0,0798	0,9883	0,9768
Zn $K_{\alpha}^{Netto}$	11,7151	-0,0831	0,9888	0,9778
Zn $K_{\beta}$	8,4297	-0,0627	0,9796	0,9595
Zn $K_{\beta}^{Netto}$	11,0498	-0,0831	0,9888	0,9778
Ar $K_{\alpha}$	4,2877	-0,0058	0,8966	0,8038
Ar $K_{\alpha}^{Netto}$	4,1209	-0,0058	0,4004	0,1603

Tabelle 10.2: Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Impulsraten und Nettopeakflächen bei der Ni - Galvanisierung (Pu 238)

In den Tabellen 10.1 und 10.2 auf den Seiten 166 und 173 sind zu Kontrollzwecken der korrekten Ni - Galvanisierung die Argon (Ar) - Elementlinien aufgeführt. Bei konstanter Luft-Argon-Konzentration sollten auch konstante Impulsraten  $n$  und damit keine Steigungen der Regressionsgeraden auftreten. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt nun, dass diese Steigungen sehr gering sind und damit eine gleich bleibende Konzentration von Argon bestätigen. Dies zeigt im Umkehrschluss die Brauchbarkeit der Ergebnisse der Ni-Galvanisierung.

Aus den Messwerten der Tabelle 9.9 auf Seite 133 ergeben sich nach den Formeln 10.1 bis 10.5 für die Regression die nachfolgenden Daten für die Koeffizienten der Probenreihe für die durchgeführte Korngrößenanalyse (Tabelle 10.3):

Vergleichsdurchmesser	a	b	r	R <sup>2</sup>
D(v, 0,1)	1,1050	-0,0088	-0,9942	0,9885
D(v, 0,5)	4,0950	-0,0211	-0,9972	0,9944
D(v, 0,9)	6,2448	-0,0180	-0,9988	0,9976
D[3, 2]	2,1257	-0,0082	-0,9957	0,9913
D[4, 3]	5,1476	-0,0186	-0,9981	0,9962

Tabelle 10.3: Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Korngröße (Fe 55)

Aus Tabelle 10.4 auf Seite 174 wird deutlich, dass für sämtliche Vergleichsdurchmesser  $D_i(j, k)$  sich eine einheitliche Zerkleinerungszeit  $t_Z^{grenz}$  ergibt (s. hierzu Seite 133 ff.), ab welcher eine Verlängerung der Zerkleinerungszeit  $t_Z$  des Analysengutes keine nenn-

Vergleichsdurchmesser	Grenzkorngröße $D_i^{grenz}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Zerkleinerungszeit $t_Z^{grenz}$ [sec]	$D_i^{grenz}(t_Z = 3)$ [ $\mu\text{m}$ ]
D(v, 0,1)	1,43	84,58	2,94
D(v, 0,5)	10,00	84,58	56,35
D(v, 0,9)	112,34	84,58	488,30
D[3, 2]	4,17	84,58	8,17
D[4, 3]	35,40	84,58	162,66

Tabelle 10.4: Relevante Größen der jeweiligen Grenzkorngrößen bezogen auf die mittleren Durchmesser (Fe 55)

baren Verbesserungen/Zerkleinerung mehr erzielen kann. Daraus ergibt sich für jeden Vergleichsdurchmesser  $D_i(j, k)$  unter Berücksichtigung der Zerkleinerungszeit  $t_Z^{grenz}$  eine spezifische Grenzkorngröße  $D_i^{grenz}$ . Für die durchgeführte Zerkleinerungszeit von  $T_Z = 3$  sec ergibt sich somit für den mittleren Durchmesser D(v, 0,5) des betrachteten Haufwerks eine Grenzkorngröße  $D_i^{grenz}$  von 56,35  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 10.7, Seite 175).

## 10.2 Fehlerrechnung

### 10.2.1 Fehler der Nullrate

Im Vergleich zu analogen Strahlungsmessgeräten, bei denen eine Nullrate, bestehend aus statistischen Schwankungen von Impulsen, hervorgerufen durch terrestrische- und extra-terrestrische Strahlung bei jedem Messvorgang gemessen wird, geht hier der Nulleffekt (Nullrate) in den Untergrund des Analyse-Spektrums der digitalen Analyseeinheit des Vielkanalanalysators (MCA) mit ein und findet dort seine Berücksichtigung.

Ein separater rel. Fehler der Nullrate  $n_0$  unter Berücksichtigung der Messzeit  $t_0$  nach folgender Formel muss nicht berücksichtigt werden, da sämtliche Messimpulse den gleichen zufälligen Fehler des Nulleffektes aufweisen.

$$\Delta = \frac{\Delta n_0}{n_0} = \frac{\sqrt{N_0}}{N_0} = \frac{\sqrt{\frac{n_0}{t_0}}}{n_0} \quad (10.6)$$

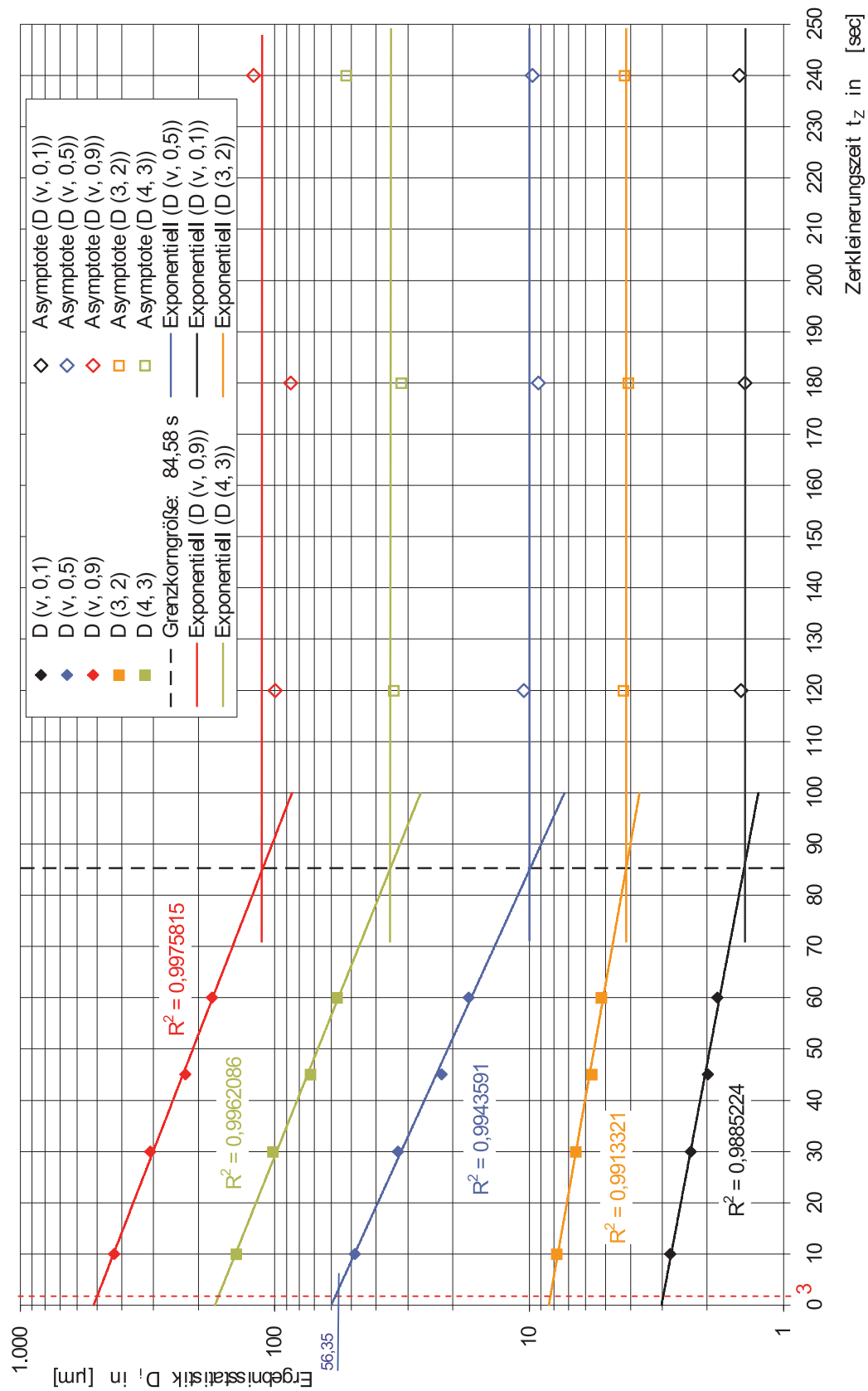


Abbildung 10.7: Korngrößenanalyse und Grenzkorngröße / Ergebnisdarstellung

### 10.2.2 Fehler der Impulsrate und der normierten Netto-Peakfläche

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss stellt sich der mittlere Fehler allgemein wie folgt dar:

$$\Delta y = \sqrt{\sum \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \quad (10.7)$$

Für den Fehler der Impulsrate ergibt sich allgemein nach Gleichung 10.7 folgender Sachverhalt [23], wobei  $n_M$  die Impulsrate des Messwertes und  $t$  die dazugehörige Zeit darstellt:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{n_M}{t} + \frac{n_0}{t_0}} \quad (10.8)$$

Um bei den Untersuchungen eine größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, wurde eine statistische Sicherheit von 99,73 % angestrebt, welches einer Sicherheit von  $3 \sigma$ , d.h. einem Faktor von  $a = 3$  entspricht. Des Weiteren ergibt sich für die nachfolgende Formel aus der Analysenauswertung der Zusammenhang  $N_{Netto} = N_{Brutto} - N_{Untergrund}$ , welcher in Abbildung 14.4 im Anhang auf Seite 210 näher dargestellt ist. Analog dazu gilt der gleiche Zusammenhang für die Impulsraten  $n_{Netto}$  der normierten Netto-Peakflächen.

$$\frac{\Delta n}{n} \leq 0,01 = \frac{a \cdot \sqrt{\frac{n_{Netto}}{t} + \frac{n_U}{t}}}{n_M - n_U} \quad (10.9)$$

Die vom MCA registrierten und hinsichtlich ihrer Energie analysierten Nettoimpulse sind jedoch mit einem Fehler behaftet und enthalten die obige Nullrate, so dass sich die Bestimmung des Gesamtfehlers zu folgender Formel vereinfacht.

$$\frac{\Delta n}{n} \leq 0,01 = \frac{a \cdot \sqrt{\frac{n_{Netto}}{t}}}{n_M} \quad (10.10)$$

Die Auswertung der obigen Gleichung ergibt, dass zum Erreichen der angestrebten Genauigkeit von max. 1,0 %, bei einer statistischen Sicherheit von 99,73 %, eine Impulszahl von  $N = 100.000$  Impulsen mehr als ausreichend ist.

### 10.2.3 Streuung der Regressionsgeraden (Reststandardabweichung)

Die in Kapitel 10 auf Seite 165 ermittelten Regressionsgeraden stellen eine Annäherung der ermittelten Wertepaare durch eine lineare Funktion dar. Bedingt durch das Rechenverfahren ist diese Funktion nicht exakt, sondern ebenfalls mit einer Ungenauigkeit behaftet. Als Maß für diese Streuung der Regressionsgeraden wird die Reststandardabweichung für das x - und y - Kollektiv ermittelt. Hierzu wird zunächst die Reststandardabweichung  $RS y$  der y - Werte nach folgender Formel bestimmt:

$$RS y = \sqrt{S_y^2 \cdot \left(1 - b^2 \cdot \frac{S_x^2}{S_y^2}\right) \cdot \frac{n-1}{n-2}} \quad (10.11)$$

Damit ergibt sich die Streuung der x - Werte zu:

$$RS x = \frac{\pm RS y}{b} \quad (10.12)$$

Für diese Formeln gilt:

b	Steigung der Regressionsgeraden
n	Anzahl der Wertepaare (Messwerte)

Hierbei stellen  $S_y^2$  und  $S_x^2$  die Varianzen des x - und des zugehörigen y - Kollektivs dar. Sie berechnen sich nach folgenden Formeln:

$$S_y^2 = \frac{(\sum y^2) - n \cdot \bar{y}^2}{n-1} \quad (10.13)$$

$$S_x^2 = \frac{(\sum x^2) - n \cdot \bar{x}^2}{n-1} \quad (10.14)$$

Der darin enthaltene arithmetische Mittelwert wird wie folgt nach Gleichung 10.15 definiert:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad , \quad bzw. \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (10.15)$$

Die ermittelten Werte für die Reststandardabweichung sind in Tabelle 10.6 auf Seite 180 für die Schichtdickenbestimmung unter Verwendung beider Strahler aufgeführt.

Mit Hilfe der Regression werden die Ausgleichsgeraden so an die Messwerte angepasst, dass der Fehler für alle Werte gleich groß ist. Hierbei wird der Fehler als Reststandardabweichung bezeichnet.

Der relative Fehler der Impulsrate, ausgedrückt durch die Reststandardabweichung  $RS_y$  ist auf Grund seiner logarithmischen Darstellung ebenfalls konstant. Zum Beweis soll hier, exemplarisch für die  $K_\alpha$  - Elementlinie von Nickel (mit Fe 55 - Quelle) der relative Fehler auf seine Konstanz untersucht werden.

Für eine reale Flächendichte von  $7,484 \text{ mg/cm}^2$  erhält man aus der Regressionsgeraden eine effektive Impulsrate von  $n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges}) = 0,48161 \text{ Imp./min}$ , nachfolgendes logarithmieren liefert einen Wert von  $-0,7306215$ . Die Reststandardabweichung  $RS_y$  (aus Tabelle 10.6) ist der absolute Fehler und wird von diesem Wert subtrahiert.

Dies führt zu:  $-0,7306215 - 0,1309730 = -0,8615945$

Durch anschließendes endlogarithmieren erhält man die mit der Reststandardabweichung behaftete Impulsrate  $n_{\bar{y}+RS_y}(\bar{x}_{ges}) = 0,42249 \text{ Imp./min}$ . Der relative Fehler der Impulsrate ergibt sich damit in Gleichung 10.16 aus der Differenz dieser beiden Impulsraten bezogen auf die ursprüngliche Impulsrate.

$$\frac{\Delta n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges})}{n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges})} = \frac{n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges}) - n_{\bar{y}+RS_y}(\bar{x}_{ges})}{n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges})} \quad (10.16)$$

$$\frac{\Delta n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges})}{n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges})} = \frac{0,48161 - 0,42249}{0,48161} = 0,1227585 \quad (10.17)$$

Wird nun eine beliebige andere Flächendichte, z.B.  $11,048 \text{ mg/cm}^2$  gewählt, so ergeben sich nach der obigen Berechnung folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} n_{\bar{y}}(\bar{x}_{ges}) & = & 0,80082 \text{ Imp./min} \\ n_{\bar{y}+RS_y}(\bar{x}_{ges}) & = & 0,70251 \text{ Imp./min} \end{array}$$

Daraus errechnet sich der relative Fehler wieder zu  $0,1227585$ , er gilt für alle Messpunkte dieser Messreihe ohne Abweichungen und Rundungsungenauigkeiten.



In der folgenden Tabelle 10.5 sind die relativen Fehler der Impulsraten der Elementlinien, sowie die der Nettoimpulsraten der Elementlinien für die beiden Strahler aufgeführt.

Elementlinien	relativer Fehler der Impuls- u. Nettoimpulsrate in [%]			
	Fe 55		Pu 238	
	Impulse	Nettofläche	Impulse	Nettofläche
Ni $K_\alpha$	12,2758511	10,6938883	22,2713534	21,8155851
Cu $K_\alpha$	1,3978707	5,9747234	5,6321780	5,1005027
Zn $K_\alpha$	7,7592001	34,3723857	5,0507398	5,1420777
Zn $K_\beta$	14,3922884	34,5014527	5,2830694	5,1446210
Ar $K_\alpha$	1,0369440	1,6209221	1,2051153	5,4324327

Tabelle 10.5: Relative Fehler der Impuls- und Nettoimpulsraten / Ni-Galvanisierung

#### 10.2.4 Die obere Nachweisgrenze

Im Falle der mit Nickel (Ni) exemplarisch durchgeführten galvanischen Beschichtung handelt es sich um die maximale Flächendichte, die notwendig ist um die Trägerelemente vollständig von der primären Anregungsstrahlung abzuschirmen. Die obere Nachweisgrenze (oNWG) wird durch den Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Nulllinie (keine messbaren Impulse) gebildet. In diesem Fall ist naturgemäß nur die Regressionsgerade fehlerbehaftet, so dass sich hier kein Streufeld, wie bei zwei fehlerbehafteten Größen ausbildet, sondern dementsprechend nur eine lineare Streuung. Dieser Sachverhalt ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Wie aus Abbildung 10.8 zu entnehmen ist, ergeben sich die beiden Extrema der Regressionsgeraden unter Einbeziehung der Standardabweichung des jeweiligen x - bzw. y - Kollektivs. Sie lassen sich allgemein in folgender Form beschreiben:

$$\ln(n) = a + b \cdot (\bar{x}_{ges} \pm RS x) \quad (10.18)$$

Die beiden Grenz - Regressionsgeraden ergeben sich dann, wenn die jeweiligen Reststandardabweichungen vorzeichengleich eingesetzt werden. Durch Einsetzen der entsprechenden Werte aus Tabelle 10.7, die sich aus der Regression der Impulsrate ergeben, erhält man die Eckwerte für die Streuung.

Die in den Tabellen 10.5, 10.8 und 10.9 aufgeführten Werte von Argon (Ar) sind nicht aussagekräftig und dienen lediglich der Vollständigkeit und Überprüfung der Ergebnisse,

Wertepaare		x-, y-Kollektiv		Varianz		Steigung	Mittelwert	Reststandardabweichung	
ZA	Element-Linien	$\sum x^2$	$\sum y^2$	$Sx^2$	$Sy^2$	b	$\bar{y}$	$RS_x$	$RS_y$
		Berechnungsgrundlage: n = 4 Wertepaare				[cm <sup>2</sup> /mg min]	[1/min]	[mg/cm <sup>2</sup> ]	[1/min]
1	Ni $K_\alpha$	504,270325	1,015367	11,842058	0,252499	0,142676	-0,253904	± 0,917973	± 0,130973
	Cu $K_\alpha$	504,270325	0,945054	11,842058	0,031278	-0,051284	0,461308	± 0,274495	± 0,014077
	Zn $K_\alpha$	504,270325	0,896849	11,842058	0,138633	-0,106487	-0,346753	± 0,758472	± 0,080768
	Zn $K_\beta$	504,270325	27,923966	11,842058	0,162842	-0,111318	-2,618943	± 1,395951	± 0,155395
	Ar $K_\alpha$	504,270325	39,161467	11,842058	0,000338	0,004733	3,128916	± 2,202206	± 0,010424
2	Ni $K_\alpha$	504,270325	0,846950	11,842058	0,280984	0,151682	0,031613	± 0,745639	± 0,113100
	Cu $K_\alpha$	504,270325	1,832387	11,842058	0,035306	-0,052609	0,656976	± 1,171017	± 0,061607
	Zn $K_\alpha$	504,270325	0,407766	11,842058	0,132514	-0,034696	-0,050559	± 12,138989	± 0,421174
	Zn $K_\beta$	504,270325	2,450044	11,842058	0,133960	-0,035106	-0,715570	± 12,053432	± 0,423142
	Ar $K_\alpha$	504,270325	52,111094	11,842058	0,001016	0,008412	3,609295	± 1,942803	± 0,016342
3	Ni $K_\alpha$	567,866431	344,779793	11,842058	0,450482	0,185654	9,265910	± 1,357076	± 0,251946
	Cu $K_\alpha$	567,866431	465,992539	11,842058	0,008212	-0,022457	10,793145	± 2,581428	± 0,057970
	Zn $K_\alpha$	567,866431	427,158858	11,842058	0,077178	-0,079788	10,331110	± 0,649569	± 0,051828
	Zn $K_\beta$	567,866431	237,694544	11,842058	0,048528	-0,062706	7,706312	± 0,865582	± 0,054277
	Ar $K_\alpha$	567,866431	71,251448	11,842058	0,000499	0,005823	4,220484	± 2,081992	± 0,012124
4	Ni $K_\alpha$	567,866431	377,263033	11,842058	0,4848566	0,193737	9,692890	± 1,270278	± 0,246099
	Cu $K_\alpha$	567,866431	507,069158	11,842058	0,0149400	-0,033276	11,258601	± 1,573245	± 0,052352
	Zn $K_\alpha$	567,866431	463,056237	11,842058	0,0836333	-0,083099	10,756456	± 0,635263	± 0,052790
	Zn $K_\beta$	567,866431	407,561325	11,842058	0,0836634	-0,083114	10,090966	± 0,635476	± 0,052817
	Ar $K_\alpha$	567,866431	70,155467	11,842058	0,0024769	0,005790	4,187721	± 9,646855	± 0,055856
Erklärungen: 1. Zeilenabschnitt - Impulsrate (Fe 55)      2. Zeilenabschnitt - normierte Nettoimpulsrate (Fe 55) 3. Zeilenabschnitt - Impulsrate (Pu 238)      4. Zeilenabschnitt - normierte Nettoimpulsrate (Pu 238) ZA = Zeilenabschnitt									

Tabelle 10.6: Auflistung der ermittelten Werte zur Berechnung der Reststandardabweichung für die galvanische Nickelbeschichtung (Ni)

Wertepaare		Schnittpunkt	Steigung	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung	
ZA	Element-Linien	a [1/min]	b [cm <sup>2</sup> /mg min]	r	RS <sub>x</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ]	RS <sub>y</sub> [1/min]
1	Ni K <sub>α</sub>	-1,7984109	0,1426763	0,9770921	± 0,9179729	± 0,1309730
	Cu K <sub>α</sub>	1,0164745	-0,0512844	-0,9978858	± 0,2744954	± 0,0140773
	Zn K <sub>α</sub>	0,8059982	-0,1064873	-0,9841899	± 0,7584721	± 0,0807676
	Zn K <sub>β</sub>	-1,4138950	-0,1113182	-0,9492846	± 1,3959514	± 0,1553948
	Ar K <sub>α</sub>	3,0776771	0,0047332	0,8863027	± 2,2022061	± 0,0104236
2	Ni K <sub>α</sub>	-1,6103855	0,1516823	0,9847082	± 0,7456393	± 0,1131003
	Cu K <sub>α</sub>	1,2264861	-0,0526094	-0,9635010	± 1,1710168	± 0,0616065
	Zn K <sub>α</sub>	0,3250329	-0,0346959	-0,3279909	±12,1389888	± 0,4211736
	Zn K <sub>β</sub>	-0,3355439	-0,0351055	-0,3300662	±12,0534318	± 0,4231422
	Ar K <sub>α</sub>	3,5182378	0,0084116	0,9081569	± 1,9428026	± 0,0163420
3	Ni K <sub>α</sub>	7,1241612	0,1856538	0,9518722	± 1,3570759	± 0,2519463
	Cu K <sub>α</sub>	11,0522095	-0,0224566	-0,8527572	± 2,5814282	± 0,0579700
	Zn K <sub>α</sub>	11,2515596	-0,0797876	-0,9883306	± 0,6495688	± 0,0518275
	Zn K <sub>β</sub>	8,4297071	-0,0627063	-0,9795550	± 0,8655818	± 0,0542774
	Ar K <sub>α</sub>	4,2876649	0,0058234	-0,8965715	± 2,0819921	± 0,0121244
4	Ni K <sub>α</sub>	7,4578922	0,1937369	0,9574572	± 1,2702784	± 0,2460999
	Cu K <sub>α</sub>	11,6424843	-0,0332763	-0,9368573	± 1,5732446	± 0,0523518
	Zn K <sub>α</sub>	11,7151111	-0,0830994	-0,9888305	± 0,6352629	± 0,0527900
	Zn K <sub>β</sub>	11,0497861	-0,0831137	-0,9888231	± 0,6354761	± 0,0528168
	Ar K <sub>α</sub>	4,1209259	0,0057900	0,4003507	± 9,6468550	± 0,0558556
Erklärungen: 1. Zeilenabschnitt - Impulsrate (Fe 55)      2. Zeilenabschnitt - normierte Nettoimpulsrate (Fe 55) 3. Zeilenabschnitt - Impulsrate (Pu 238)      4. Zeilenabschnitt - normierte Nettoimpulsrate (Pu 238) ZA = Zeilenabschnitt						

Tabelle 10.7: Auflistung der ermittelten Werte zur Berechnung der oberen NWG

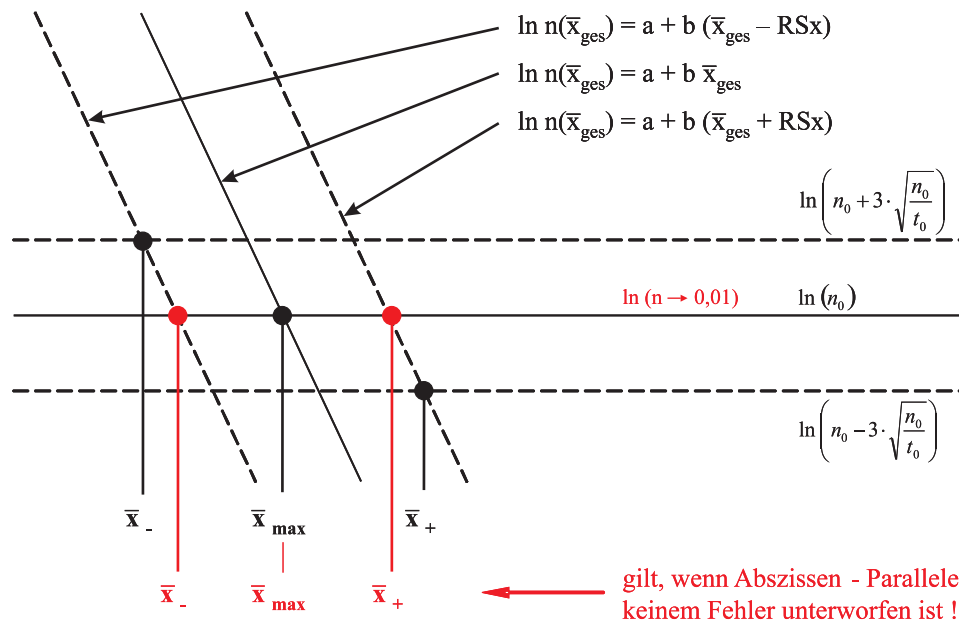


Abbildung 10.8: Schematische Darstellung / Allgemeines Streufeld der oberen Nachweisgrenze

da der Abstand zwischen Quelle, Target und Detektor nicht verändert wurde und daher für alle Messungen als konstant betrachtet werden kann.

Elementlinien	$\bar{x}_-$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{x}_{max}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{x}_+$ [mg/cm <sup>2</sup> ]
Cu $K_\alpha$	109,0681	109,6171	110,1661
Cu $K_\alpha^{Netto}$	64,7385	67,0806	69,4226
Zn $K_\alpha$	49,2982	50,8152	52,3321
Zn $K_\alpha^{Netto}$	51,4547	75,7327	100,0107
Zn $K_\beta$	25,8761	28,6680	31,4599
Zn $K_\beta^{Netto}$	31,9254	56,0322	80,1391

Tabelle 10.8: Eckwerte der Streuung der oberen Nachweisgrenze / Ergebnis für Fe 55

Das Ergebnis (Impulsrate) der Ar - Messwertaufnahme muss deshalb über die Flächendichte betrachtet nahezu konstant sein, unter Berücksichtigung einer statistischen Schwankungsbreite.

Aus dieser Betrachtung der Regressionsgeraden lässt sich eine erforderliche Nickelschichtdicke  $x_{max}$  in [μm] bestimmen (siehe hierzu auch Kapitel 10.2.7, Seite 185). Für die Untersuchung bedeutet dies, dass die Kupferlinie (Cu  $K_\alpha$ , 8,0478 keV) und die beiden Zinklinien (Zn  $K_\alpha$ , 8,6389 keV und Zn  $K_\beta$ , 9,5720 keV) durch die aufgetragene Nickelschicht abgeschirmt werden müssen.

Elementlinien	$\bar{x}_-$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{x}_{max}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{x}_+$ [mg/cm <sup>2</sup> ]
Cu $K_\alpha$	179,3913	184,5541	189,7170
Cu $K_\alpha^{Netto}$	139,1388	142,2853	145,4318
Zn $K_\alpha$	53,1430	54,4421	55,7412
Zn $K_\alpha^{Netto}$	56,5801	57,8507	59,1212
Zn $K_\beta$	22,5400	24,2711	26,0023
Zn $K_\beta^{Netto}$	48,5648	49,8357	51,1067

Tabelle 10.9: Eckwerte der Streuung der oberen Nachweisgrenze / Ergebnis für Pu 238

Die sich hierbei ergebenen, stark unterschiedlichen Schichtdicken sind durch die verschiedenen Massenschwächungskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ) für Nickel bei der Abschirmung der entsprechenden, oben genannten Fluoreszenz-Energien zu erklären. Die nachfolgende Tabelle 10.10 stellt die ermittelten Werte (Schichtdicken) der Massenschwächung gegenüber.

Elementlinien Messingträger	Energie [keV]	Massenschwächungskoeffizient ( $\mu/\rho$ ) in [cm <sup>2</sup> /g]	Schichtdicke $x_{max}$ [ $\mu$ m]	
			Fe 55	Pu 238
Cu $K_\alpha$	8,0478	46,69	123,027	207,131
Zn $K_\alpha$	8,6389	302,20	57,032	61,102
Zn $K_\beta$	9,5720	233,50	32,175	27,240

Tabelle 10.10: Galvanische Schichtdicken-Analyse / Nickel (Ni) - Galvanisierung

Vor dem Hintergrund der in der Galvanik technisch realisierbaren Nickelschichtdicken von ca. 25 bis 50  $\mu$ m muss festgestellt werden, dass eine Abschirmung mit Nickel für die Kupfer Cu  $K_\alpha$ -Linie nicht realisierbar ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Zink der 1. Gruppe der Elektrolyten (von Chrom,  $Z = 24$  bis Zink,  $Z = 30$ ) angehört, die eigentlich über eine sehr hohe Massenschwächung verfügen, aber Ausnahmen stellen hier die Elemente Nickel (Ni), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) dar.

Abhilfe ist hier durch die Auswahl eines anderen Abschirmelements aus der 2. Gruppe (von Ruthenium,  $Z = 44$  bis Antimon,  $Z = 51$ ) oder der 3. Gruppe (von Wolfram,  $Z = 74$  bis Wismuth,  $Z = 83$ ) der Elektrolyte zu schaffen, welche durchweg über das Potential einer hohen Massenschwächung verfügen.

### 10.2.5 Die untere Nachweisgrenze

Neben der in Kapitel 10.2.4 beschriebenen oberen Nachweisgrenze (oNWG) kann auch eine untere Nachweisgrenze (NWG), die sich auf die gerade noch mögliche Nachweis-

barkeit von Elementen im Target bezieht, bestimmt werden. Die Berechnung der NWG erfolgt nach Formel 4.11 auf Seite 41; die ermittelten Werte sind in den Tabellen 9.14 und 9.15 enthalten, sowie in der Abbildung 9.9 auf Seite 147 graphisch für die Untersuchung unter Standardatmosphäre dargestellt.

Bedingt durch eine geringe Elementkonzentration in den Proben wird die Berechnung der NWG notwendig, denn bei zu kleinen Ordnungszahlen (Fluoreszenzenenergien) nimmt das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis (PU-Verhältnis) schlechte Werte an und die daraus berechneten NWG gelten als nicht gesichert (s. Kapitel 4.3.1). Dies bedeutet, dass sich der Peak kaum aus dem Untergrund heraushebt, welches mit einem hohen relativen Fehler der Netto-Peakfläche, durch die geringe Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu erklären ist. Messungen die in diesen Bereich der geringen PU-Verhältnisse fallen, sind nicht aussagefähig. In der Praxis wird dann die NWG trotz weiter sinkender PU-Verhältnisse wieder besser.

Dieses Phänomen tritt bevorzugt bei Messungen mit Strahlern auf, die eine hohe Aktivität aufweisen, wie es bei Pu 238 (s. Tabelle 8.1 „Verwendete Radionuklide“, Seite 102) der Fall ist.

### 10.2.6 Fehler der Wägung

Hierbei ist zu beachten dass für jede der drei Probenbestandteile bei der exakten Auswiegung der Matrixproben ein Fehler gemacht werden kann, der durch die Ungenauigkeit  $\Delta m = 0,03 \text{ mg}$  der Laborwaage begründet ist. Diese drei Einzelfehler gehen in die Fehlerrechnung mit ein.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz lässt sich die wahrscheinliche Unsicherheit als Addition der Einzelfehler angeben, es gilt dementsprechend allgemein:

$$\Delta y = \sqrt{\sum \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \quad (10.19)$$

Da der Fehler von keiner weiteren Größe bei der Wägung abhängig ist, entfällt die partielle Ableitung von Gleichung 10.19 und es ergibt sich folgender Ausdruck.

$$\Delta g = \sqrt{(0,03 \text{ mg})^2 + (0,03 \text{ mg})^2 + (0,03 \text{ mg})^2} \quad (10.20)$$

Für die angegebenen Ungenauigkeiten  $\Delta i$  ergeben sich die wahrscheinlichen Abweichungen  $\Delta g$  zu denen in Tabelle 10.11 aufgeführten Werten. Die Grundlage hierfür bilden die Daten der Massenanteile  $m_2$  pro HWC-Anteil in der Tabelle in Abb. 8.1 auf Seite 100.

Z	Element i		$\Sigma m_2$ [mg]	wahrscheinliche Abweichung $\Delta g$	
				[mg]	[%]
6	C	Kohlenstoff	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
9	F	Fluor	15630,27	$\pm 0,05196$	0,000332
11	Na	Natrium	17742,96	$\pm 0,05196$	0,000293
12	Mg	Magnesium	13974,83	$\pm 0,05196$	0,000372
13	Al	Aluminium	14668,39	$\pm 0,05196$	0,000354
14	Si	Silicium	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
15	P	Phosphor	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
16	S	Schwefel	12000,00	$\pm 0,04243$	0,000354
17	Cl	Chlor	13526,44	$\pm 0,05196$	0,000384
18	Ar	Argon	-	-	-
19	K	Kalium	14302,24	$\pm 0,05196$	0,000363
20	Ca	Calcium	13197,62	$\pm 0,05196$	0,000394
21	Sc	Scandium	-	-	-
22	Ti	Titan	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
23	V	Vanadium	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
24	Cr	Chrom	13384,67	$\pm 0,05196$	0,000388
25	Mn	Mangan	13747,36	$\pm 0,05196$	0,000374
26	Fe	Eisen	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
27	Co	Cobalt	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
28	Ni	Nickel	12817,83	$\pm 0,05196$	0,000405
29	Cu	Kupfer	12000,00	$\pm 0,05196$	0,000433
30	Zn	Zink	12734,14	$\pm 0,05196$	0,000408

Tabelle 10.11: Wahrscheinlicher Fehler der Wägung

### 10.2.7 Fehler der Schichtdicken/Flächendichten

Diese Fehlerberechnung bezieht sich ebenfalls auf die galvanische Nickelbeschichtung (Ni) von Messingträgern (Cu, Zn) und den bei der Beschichtung erzeugten Fehler in der Ni - Schichtdicke, bzw. der Flächendichte.

Unter Berücksichtigung der Grundlagen der elektrolytischen Metallabscheidung bei denen Metallsalzlösungen, so genannte „Elektrolyte“ mit Hilfe von Gleichstrom durch Ionendiffusion an einer Kathode (Trägersubstanz) niedergeschlagen werden, kann eine Aussage über die zu erwartende Schichtdicke gemacht werden. Diese Schichtdicke ist nach der Bestimmung von Konstanten nur von der Zeit und Strommenge, die bei der Gal-

vanisierung herrscht abhängig. Technisch möglich sind hierbei Nickel-Schichtdicken von 25 - 50  $\mu\text{m}$ , dies entspricht bei einer Dichte von  $\rho_{Ni} = 8,91 \text{ g/cm}^3$  einer Flächendichte von 22,275 - 44,550  $\text{mg/cm}^2$ . Der beauftragte Galvanotechniker hat hierbei mit Hilfe des „Elektrochemischen Abscheideäquivalents“ für Nickel (Ni) nachfolgende Berechnungen für die Schichtdicke der Messingträger durchgeführt.

Die hierbei notwendige elektrochemische Äquivalentmasse  $c$  ist eine Konstante und kann der gängigen Fachliteratur entnommen werden. Sie definiert sich als Äquivalentmasse in Gramm durch die Strommenge in Faraday pro Zeiteinheit. Die Abscheidung erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz, welches besagt dass eine bestimmte Strommenge immer die gleiche Menge eines Metalls aus einer Salzlösung abscheidet.

Für die Berechnung der elektrochemischen Äquivalentmasse von Nickel gilt allgemein:

$$1 \text{ Faraday} = 96.485 \text{ Coulomb (Amperesekunden, As)} = 26,801 \text{ Amperestunden (Ah)}$$

$$c_{Ni} = \frac{\text{Atommasse}}{\text{Wertigkeit} \cdot 26,801} = \frac{58,69}{2 \cdot 26,801} = 1,0949 \text{ g/Ah} \quad (10.21)$$

Für die Abschätzung des Fehlers der Schichtdicke  $h$  [ $\mu\text{m}$ ] muss die Oberfläche  $A_O$  [ $\text{m}^2$ ] des Messingträgers, das Volumen  $V_{Ni}$  [ $\text{m}^3$ ] des Beschichtungsmaterials (Ni) und die Äquivalentmasse  $c_{Ni}$  [ $\text{g/Ah}$ ] berücksichtigt werden.

$$m_{Ni} = \rho_{Ni} \cdot V_{Ni}, \quad m_{Ni} = c_{Ni} \cdot I \cdot t, \quad A_O = 2\pi r \cdot (r + h) \quad (10.22)$$

$$\rho_{Ni} \cdot A_O \cdot h_{Ni} = c_{Ni} \cdot I \cdot t \quad (10.23)$$

$$h_{Ni} = \frac{c_{Ni} \cdot I \cdot t}{\rho_{Ni} \cdot A_O} = \frac{c_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot A_O} (I \cdot t) \quad (10.24)$$

Dies führt nach einer Vereinfachung mittels Bildung einer zentralen Konstanten  $K$ , unter der Annahme einer direkten Vermessung der Messingträger ( $A_O = 43,5 \text{ cm}^2 = \text{const.}$ ) vor der Galvanisierung, zu folgendem Ausdruck:

$$\bar{x}_{Ni} = \rho_{Ni} \cdot h_{Ni} \quad h_{Ni} = K (I \cdot t) \quad (10.25)$$



Der für die Beaufschlagung verwendete Gleichrichter arbeitet mit einer Ungenauigkeit von  $\Delta i = 3 \%$ ; die Zeitsteuerung erfolgte hierbei über ein externes Gerät, so dass eine manuelle Stromabschaltung am Gleichrichter vorgenommen werden mußte. Diesbezüglich kann von einer Ungenauigkeit  $\Delta t$  von ca. 1 - 5 Sekunden durch die Schaltverzögerung des Galvaniseurs ausgegangen werden. Hierbei verändert sich der Fehler der Schichtdicke bei einer unterschiedlichen Annahme von 1 oder 5 Sekunden nur marginal. Im Bereich der dünnsten Beschichtung beträgt die Abweichung 0,1090 % und bei der dicksten Beschichtung 0,0031 %. Entscheidend für den wahrscheinlichen Fehler der Schichtdicke ist die Güteklasse des Gleichrichters, ein  $\Delta i$  von 3 % erzeugt einen ungefähren Fehler von 3 %, bei einem  $\Delta i$  von 1 % beträgt der Fehler dementsprechend annähernd 1 %.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz lässt sich die wahrscheinliche Unsicherheit der Flächendichte  $\bar{x}_{Ni}$  als geometrische Addition der Einzelfehler angeben, so dass im Allgemeinen auch hier die Formel 10.19 von Seite 184 Gültigkeit hat.

Für diesen Sachverhalt ergibt sich die Flächendichte  $\bar{x}_{Ni}$  als die abzuleitende Funktion, sie ist das Produkt aus Stromstärke und Zeit, wobei  $\Delta y$  der gesuchten Abweichung der Flächendichte  $\Delta \bar{x}$  entspricht. Unter Anwendung der Gleichungen 10.19 und 10.25 ergibt sich nachfolgender Ausdruck für die wahrscheinliche Abweichung der Flächendichte. Der erste Term unter der Wurzel wurde partiell nach **I** und der zweite partiell nach **t** differenziert.

$$\Delta h = K \cdot \sqrt{(t \cdot \Delta I)^2 + (I \cdot \Delta t)^2} \quad (10.26)$$

$$\Rightarrow \Delta h = K (I \cdot t) \cdot \Delta i \quad (10.27)$$

Für die oben angegebenen Genauigkeiten  $\Delta i$  ergeben sich die wahrscheinlichen Abweichungen  $\Delta h$ , bzw.  $\Delta \bar{x}$  zu denen in Tabelle 10.12 aufgeführten Werten.

$h_{Ni}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Stromstärke I I [A]	Zeit t t [h]	wahrscheinliche Abweichung		
			$\Delta h$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta \bar{x}$ [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]	$\Delta i$ [%]
1	0,2127	1/6	0,03005	0,02677	3,00
3	0,3190	1/3	0,09003	0,08022	3,00
5	0,3545	1/2	0,15003	0,13367	3,00
10	0,3545	1	0,30001	0,26731	3,00

Tabelle 10.12: Wahrscheinlicher Fehler der erzeugten Nickel-Schichtdicken

Für die obige Berechnung gilt:  $K = 0,00282116 \text{ cm}/\text{Ah}$  ;  $\Delta i_{\text{Geräteconst.}} = 3,00 \%$

# 11 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Das verwendete Meßsystem der Firma AMETEK stellt für die EDRFA hinsichtlich der technischen Möglichkeiten zur Untersuchung des unteren Fluoreszenz-Energiebereichs das größte Potential im Vergleich zu anderen marktüblichen Systemen dar. Dies ist durch die Verwendung von Einzelkomponenten bei der Equipment-Auswahl zu erklären, welche ermöglichen, dass das System unter den verschiedensten Messbedingungen getestet werden konnte, um ein optimales Zusammenspiel von Messanordnung und Geometrie zu gewährleisten. Bei ansonsten handelsüblichen Systemen der EDRFA handelt es sich immer um komplexe, ausgereifte Systeme, welche sich hinsichtlich ihrer Geometrien und verwendeten Bauteil-Materialien und -Gruppen nicht verändern lassen.

Die EDRFA gehört zur Kategorie der zerstörungsfreien Elementanalytik und eignet sich deshalb hervorragend für die in situ vorgenommene Online-Analyse von unterschiedlichen Materialien in den unterschiedlichsten Analyse-Umgebungen.

Zur Auslotung der technischen Grundvoraussetzungen für eine Online-Analyse von Steinkohlenfraktionen wurde in dieser Arbeit eine große Bandbreite an unterschiedlichen Grundlagen-Analysen durchgeführt, die eine Optimierung des Analysensystems und damit den zielgerechten Einsatz ermöglichen sollen.

Zusammenfassend lassen sich die Untersuchungen in „Theoretische Betrachtungen“ und „Durchgeführte Analysen“ unterteilen. Die letzteren teilen sich weiterhin in „Voruntersuchungen“ und „Hauptuntersuchungen im unteren Energiebereich“ ( $E < 10,0$  keV) auf.

In den **Theoretischen Betrachtungen** wurde ein Vergleich von Massenschwächungskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ) für verschiedene Elemente (0 - 10 keV) durchgeführt. Ebenso wurden die Intensitätsverhältnisse  $I(\bar{x}_{ges})/I(0)$  für unterschiedliche Elemente (0,1 - 10 keV) bei Massenschwächung dargestellt. Hiermit wird es möglich eine Abschätzung der Fluoreszenz-Strahlenschwächung bei einem konstanten Intensitätsverhältnis vorzunehmen (s. hierzu Seite 54 ff. und Abbildung 4.15 auf Seite 56).

Die **Voruntersuchungen** erstreckten sich von der „Optimierung von Bauteilmaterialien“ mit Hilfe einer Schichtdickenbestimmung unter Verwendung einer galvanischen Ni-

---

ckelbeschichtung (Ni) auf einem Messingträger (Cu, Zn), bis zu Untersuchungen von Pulverschüttungen hinsichtlich des „Korngrößeneinflusses auf Matrixeffekte“ mittels einer Korngrößenanalyse unter Bezugnahme der Grenzkorngröße.

Die zwei Aspekte der **Hauptuntersuchung** beziehen sich zum einen auf die „Untersuchung von Matrixeffekten“ unter Verwendung verschiedener Anregungselemente der Ordnungszahlen  $Z = 11$  (Natrium, Na) bis 30 (Zink, Zn), bei gleichzeitiger Beobachtung einer scheinbar schwankenden, aber konstanten Analyt-Konzentration. Zum anderen auf den Nachweis von Elementen durch die „Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Ordnungszahlen“ von  $Z = 6$  (Kohlenstoff, C) bis 30 (Zink, Zn), unter Verwendung verschiedener Analyseatmosphären (Standardatmosphäre, Helium-Schutzgasatmosphäre und Vakuum).

Die Auswertung der Messergebnisse bei der „Elementuntersuchung am Gamma- Spektrometer im unteren Emissions- Energiebereich“ zeigt, dass eine Unterdrückung der **Equipment- Peaks** durch eine Optimierung der verwendeten Bauteilmaterialien möglich ist, sowie in losen Schüttungen auftretende **Matrixeffekte** und **Korngrößeneffekte** zwar vorhanden sind, aber unter den einmal eingestellten Messbedingungen als konstant angesehen werden können.

Dies bedeutet, dass optimale Messkammermaterialien zur Reduktion möglicher Störpeaks und die genauen Messgeometrien, um eine maximale Fluoreszenzausbeute zu gewährleisten bestimmt, sowie die Überprüfung von Korngrößeneinflüssen bei der Probenherstellung, in Bezug auf mögliche Matrixeffekte durchgeführt wurden. Für generelle Matrixeffekte muss allerdings in weiterführenden Untersuchungen eine Verifizierung der Messergebnisse vorgenommen werden, indem der untersuchte Analyt i unter den bekannten, verschiedenen Matrixelementen variiert wird. Darüber hinaus ist ein Ausbau der Untersuchungen auf zwei zusätzliche Primärstrahlenquellen (z.B. Cd 109 und Pb 210) denkbar, um fundiertere Aussagen über den komplexen Zusammenhang in der Analysenmatrix zu bekommen. Je nach energetischem Anwendungsbereich kann so die Messkammer, der Proben- und der Quellenhalter mit den entsprechend geeigneten Materialien gestaltet, bzw. ausgekleidet werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die Variation des Meßsystems der Nachweis von **Aluminium Al** ( $Z = 13$ ) mit einer Fluoreszenzenergie von  $E = 1,4867$  keV realisiert werden konnte.

Durch die Variation der Analysenatmosphäre mit Hilfe eines Vakuums in der Größenordnung von  $3,0 \cdot 10^{-3}$  bis  $8,6 \cdot 10^{-5}$  mbar konnte der Messbereich bis zum Element **Fluor F** ( $Z = 9$ ) mit einer Fluoreszenzenergie von  $E = 0,6768$  keV erweitert werden. Diese Ergebnisse konnten hinreichend genau mit Hilfe der dreifachen Sicherheit der Reststan-

---

dardabweichung bestimmt werden.

Die Messzeiten auf Grundlage einer statistischen Sicherheit von  $3\sigma$  (99,73 %, entspr. Nahrungsmittel - Untersuchungen) verlängerten sich, bedingt durch die kurze Halbwertszeit von Fe 55 und die damit verbundene rasche Abnahme der Aktivität, bis zu einem halben Jahr. Dies war messtechnisch nicht zu realisieren, welches zur Folge hatte, dass bei einigen Untersuchungen größere Fehler als angestrebt akzeptiert werden mussten. Abhilfe kann hier ein Herabsetzen der Genauigkeit auf  $1\sigma$  (68,28 %) schaffen, welches bei diesen Untersuchungen durchaus üblich ist. Die betrachteten Fehler gelten in diesem Fall nur für 68,28 % der Messwerte, bezogen auf die Normalverteilung nach Gauss. Für den erfolgreichen Nachweis von Elementen kleiner Ordnungszahlen, wie auf Seite 151 ff. beschrieben, bedeutet dies, dass auch Elemente die bei einem Geltungsbereich von 99,73 % nicht exakt nachweisbar sind, nun in den Bereich einer gesicherten Nachweisbarkeit rücken. Damit verringert sich der Unterschied zwischen dem Untergrund und dem Untergrund ( $3\sigma$ ), also dem fehlerbehafteten Untergrund, sowie des relative Fehlers der Impulsrate auf  $1/3$  des ursprünglichen Wertes.

Wenn die Genauigkeit von  $3\sigma$  beibehalten werden soll, so kann dies in Zukunft leicht durch die Verwendung einer Strahlenquelle mit einer dreifachen Anfangsaktivität ( $> 3 \times 50$  MBq) erreicht werden, bei gleichen Eckwerten lässt sich damit die Messzeit auf wenige Minuten verkürzen.

Für den industriellen Einsatz bedeutet das, dass erst bei relativ hohen Aktivitäten auch eine Online-Analyse mittels EDRFA realisiert werden kann, damit die Ergebnisse des Vielkanalanalysators im Sekundentakt an einen Prozessrechner der Dampferzeuger-Feuerungsregelung weitergeleitet werden können.

Durchgeführte Vergleichsmessungen mit einer Helium-Schutzgasatmosphäre konnten die theoretischen Überlegungen über den Einfluss der Massenschwächung von Helium bestätigen. Trotz der verwendeten Schutzgasatmosphäre wurden nur geringe Einbußen der Fluoreszenzausbeute im relevanten Energiebereich registriert, so dass eine Detektion der selben Elemente, wie unter Vakuum zu realisieren ist. Dieses Messergebnis macht den prinzipiellen Einsatz eines modifizierten Systems unter Online-Bedingungen erst möglich, wenn es durch Verbesserungen gelingt, Elemente unterhalb von Fluor (F,  $Z = 9$ ) nachzuweisen. Zur Erklärung sei hier angemerkt, dass nach der Aufspaltung der Kohlenfraktion in einen Bypassstrom unter gleichzeitigem Einsatz eines Abstreifers eine lose, quasi homogene Schüttung erzeugt, aber diese technisch nicht unter Vakuum gesetzt werden kann. Unter diesen Bedingungen kann nur eine Schutzgasatmosphäre realisiert werden, welche die notwendige Analysenatmosphäre erzeugt.

---

Weitere Untersuchungen zeigten, dass der Nachweis von **Kohlenstoff C** (100 % Graphit,  $Z = 6$ ) mit einer Fluoreszenzenergie von 0,2270 keV bezogen auf die  $K_\alpha$  - Linie unter den gegebenen Messbedingungen auch unter Vakuum nicht zu realisieren ist.

Das Ziel, eine Analyse von Elementen bei  $Z \leq 30$  durchzuführen, ist mit diesem Versuchsaufbau erreicht, eine Analyse von Elementen bis  $Z = 9$  kann darüber hinaus durchgeführt werden.

Damit verschiebt sich rein rechnerisch der Unsicherheitsbereich der Fluoreszenzausbeute aus Abbildung 6.3, Seite 77 in Richtung niedriger Ordnungszahlen, also zu Kohlenstoff (s. Abb. 9.11, Seite 155), so dass weitere Untersuchungen bzw. Modifikationen am Detektor-/Targetsystem Erfolg versprechend scheinen.

Zum Schluss sei noch anzumerken, dass es sich bei der EDRFA um ein Relativverfahren und nicht um ein Absolutverfahren, wie der Massenspektrometrie handelt; hier muss die Messwertaufnahme auf einer Kalibrierung mit Standards aufbauen. Somit ist zu beachten, dass diese Standards den zu untersuchenden Querschnitt an Probenelementen so nahe wie möglich kommen, um eine fundierte Aussage der Probenzusammensetzung zu erhalten.

## 12 Ausblick

Weitere Untersuchungen müssen in der Zukunft zeigen, ob eine Ausrüstung des Detektors mit einem dünneren Beryllium-Fenster (Be), wie in Abbildung 4.17 auf Seite 58 theoretisch anhand eines Fensters mit der Dicke von  $7,5\text{ }\mu\text{m}$  betrachtet wurde, die erhoffte Verbesserung des Analysenpotentials erzielt, oder ob weitergehende Maßnahmen zur Verfeinerung der Analyse erforderlich sind. In Frage hierfür kommen dann fensterlose Detektorsysteme und Detektoren mit Mylarfenster (s. hierzu S. 54) anstelle eines Beryllium-Fensters.

Da das Mylarfenster bedingt gasdurchlässig ist und mit einer Dicke von  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  nicht dem atmosphärischen Überdruck standhält, können beide Variationen nicht in einer Online-Anordnung realisiert werden. Eine weitere mögliche Alternative kann dann nur in einem gasundurchlässigem Beryllium-Fenster liegen, welches dünner als das dünnste handelsübliche  $7,5\text{ }\mu\text{m}$  Fenster ist. Die notwendige Stabilität muss allerdings dann durch ein stabilisierendes Gitter im Detektor, welches den Überdruck auf das Fenster abfängt, realisiert werden. Dies führt wiederum zwangsläufig zu einer Einbuße in der Effizienz des Detektors durch eine verkleinerte aktive Detektorfläche und muss deshalb mit der Herstellerfirma im Vorfeld besprochen und hinsichtlich des erzielbaren Nutzens abgeklärt werden.

Durch die Verwendung von SiLi-Detektoren im unteren Energiebereich ( $< 1,0\text{ keV}$ ), kommt es zu gravierenden Störungen im Vorverstärker, der durch seine Konzeption als Ladungssammler arbeitet. Die real einfallende Fluoreszenzstrahlung löst im Vorverstärker Ströme im Millivolt-Bereich aus, welche dann als Impulse vom Vielkanalanalysator registriert werden. Diese Registrierung wird nun durch Schwankungen im Stromnetz die in der gleichen Größenordnung auftreten, z.B. durch das Betätigen von Lichtschaltern, oder durch andere Geräte, die irgendwo im Hausnetz zugeschaltet werden beeinflusst und überlagert. So werden plötzlich Impulse registriert, deren Impulsrate um mehrere Zehnerpotenzen über den zu erwartenden realen Messimpulsen liegen. Somit wird eine Messwertaufnahme in dem beschriebenen Messbereich unmöglich gemacht, obwohl der Detektor die dafür notwendigen Spezifikationen (s. S. 29 ff.) aufweist.

Ein Vorverstärker dieser Bauart ist damit auch für einfallende EMV-Störungen emp-

---

findlich, welche sich durch einzelne „Geisterpeaks“ die durchaus real erscheinen, in unterschiedlichen Kanallagen bemerkbar machen. Aber auch Effekte wie lawinenartige Ladungssammlungen im Energiebereich zwischen 0,2 und 2,0 keV, oder der vollkommene „Blackout“ hinsichtlich einfallender Impulse im gleichen Bereich konnten beobachtet werden.

Massive Störungen wurden auch von dem benutzten Hoch-Vakuumsystem (HVS) und den verwendeten Drucksensoren ausgelöst und erst durch umfassende Schutzmassnahmen für das Detektorsystem eliminiert. So musste das HVS an eine zweite Stromphase, bezogen auf das Detektorsystem und an einen Trenntravo angeschlossen werden, um eine Beeinflussung des Vorverstärkers zu minimieren. Des Weiteren erfolgte der Anschluss des HVS, wie in Kapitel 9.5 auf Seite 151 beschrieben über einen Wellschlauch, der durch seine „Antennenqualitäten“ das Messsystem so stark beeinflusste, dass ein Isolator zwischen HVS und Detektorsystem angebracht, und darüber hinaus beide Systeme auf ein gemeinsames elektrisches Potential gebracht werden mussten. Erst durch diese Maßnahmen konnten die Messungen aussagekräftig fortgesetzt werden.

Hier liegt zweifellos ein enormer Forschungsbedarf vor, welcher in zukünftigen Untersuchungen in enger Zusammenarbeit mit dem Detektor-System-Hersteller geklärt werden müsste.

Als abschließendes Fazit lässt sich folgendes feststellen: „Bei der EDRFA handelt es sich um ein leistungsfähiges Relativverfahren, welches allerdings bei der Online-Analyse von losen Schüttungen jeglicher Art, unter den untersuchten Gegebenheiten an Leistungsfähigkeit einbüßt. Darüber hinaus besitzt die EDRFA noch genug Potential für weitere feine Verbesserungen.“

## 13 Literatur



# Literaturverzeichnis

- [1] **Low Energy Electrons and Surface Chemistry**  
G. Ertl, J. Küppers  
VCH Verlagsgesellschaft mbH - Weinheim, New York, Basel, Cambridge 1985
  
- [2] **Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden**  
Paula Hahn-Weinheimer, Alfred Hirner, Klaus Weber-Diefenbach  
Vieweg-Verlag, Analytische Chemie - Braunschweig/Wiesbaden 1995
  
- [3] **Höhere Experimentalphysik**  
Manfred Böhm, Arthur Scharmann  
VCH Verlagsgesellschaft mbH - Weinheim, New York, Basel, Cambridge 1992
  
- [4] **Praktische Physik, Band 3**  
F. Kohlrausch  
Teubner-Verlag, Stuttgart 1989 u. 1995
  
- [5] **Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen**  
O. Brümmer, J. Heydenreich, K.-H. Krebs, H. G. Schneider  
Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden 1980
  
- [6] **Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis**  
Eugene P. Bertin  
Plenum Press, New York/London - Second Printing 1980

- [7] **Instrodution to Surface Physical Chemistry**  
K. Christmann  
Springer-Verlag, New York 1991
  
- [8] **Handbook of Auger Electron Spectroscopy**  
P. W. Palmberg et al.  
Physical Electronics Industr. Inc., Edina 1972
  
- [9] **The Auger Effect and Other Radiationless Transitions**  
Burhop, E. H. S.  
Cambridge University Press, London 1952
  
- [10] **Le Rendement de Fluorescence**  
Burhop, E. H. S.  
J. Phys. Radium - 16: 625-629 - 1955
  
- [11] **Halbwertszeiten u. Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden**, 5. erweiterte und korrigierte Auflage  
Ulrich Schötzig, Heinrich Schrader  
Physikalisch Techn. Bundesanstalt, PTB-Ra-16/5 - Braunschweig 2000
  
- [12] **X-Ray Data Booklet**  
A. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells et al.  
Lawrence Berkley National Laboratory - University of California 2001
  
- [13] **X-Ray Properties of the Elements**  
Mass Absorption Coefficiennts  
[www.cxro.lbl.gov/optical\\_constants/pert\\_form.html](http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html)  
Lawrence Berkley National Laboratory - University of California 2006
  
- [14] **Karlsruher Nuklidkarte**  
W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe-Nebenius

Institut für Radiochemie - KFZ Karlsruhe GmbH, 5. Auflage 1981

[15] **Grundlagen der RFA**

Spectro - Publikation, Artikel-Nr. 80 94 17 02

Spectro Analytical Instruments GmbH u. Co. KG, Kleve 2003

[16] **Atom- und Quantenphysik**

Hermann Haken, Hans Christoph Wolf

Springer-Verlag, 8. aktualisierte und erweiterte Auflage 2004

[17] **Ketek Silicium Drift-detektor**, Grundlag., Anwendung., Funktionsprinzipien

Tobias Eggert

Ketek GmbH 2002

[18] **Radioisotope und ihre Anwendung in der Industrie**

Dipl.-Ing. H. Riroux

Philips technische Bibliothek 1965

[19] **Technik des Messens Radioaktiver Strahlung**

V. Kment, A. Kuhn

Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1963

[20] **Entwicklung und Prüfung von Verfahren zur Korrektur verschiedener Störeinflüsse bei der Röntgenfluoreszenz von Kohlen, Kohleprodukten und Stäuben**

Dipl.-Phys. Joachim Frigge

Dissertation RWTH Aachen 1972

[21] **Statistische Methoden und ihre Anwendungen**

Erwin Kreyszig

Vandenhoeck und Ruprecht Göttingen

- [22] **Charakterisierung von Kohlen und Kohlenprodukten m. d. FTIR-Spektroskopie**  
Dipl.-Chem. Uwe Papendorf  
Dissertation Uni/GHS Paderborn 1990
- [23] **Fehlerrechnung in der Strahlenmesstechnik**, Interne Zusammenstellung  
Labor für Strahlenmesstechnik  
Universität Duisburg-Essen, Campus Essen 2003
- [24] **Grundlagen der Kerntechnik**, Interne Zusammenstellung  
Labor für Strahlenmesstechnik  
Universität Duisburg-Essen, Campus Essen 2003
- [25] **Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes**  
Hans-Gerrit Vogt, Heinrich Schultz  
Carl Hanser Verlag - München/Wien
- [26] **Software User's Manual**, GammaVision-32  
ORTEC AMETEK - Software Version 6, 2005
- [27] **Allgemeine und Anorganische Chemie**  
Erwin Riedel  
Walter de Gruyter Verlag - Berlin/New York 1988
- [28] **Grundlagen des Strahlenschutzes**  
E. Sauter  
Thiemig Verlag, München 1983
- [29] **Nukleare Elektronik**  
Klaus Abend, Erich Vogelsang  
Thiemig Verlag, München 1973

- [30] **Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik**  
Martin Zogg  
Verlag B.G. Teubner - Stuttgart 1993
  
- [31] **Verfahrenstechnik**  
Werner Hemming  
Voge-Buchverlag - Würzburg 1986
  
- [32] **Über Matrixeffekte bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse**  
Dipl.-Chem. Han. Yong. Oei  
Dissertation RWTH Aachen 1965
  
- [33] **Bestimmung von Blei und Cadmium im atmosphärischen Staub**  
Brigitte Bendel  
Diplomarbeit Universität Essen 1978

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematischer Aufbau eines Sequenzspektrometers (WDRFA) mit Goniometer . . . . .	14
3.2	Typisches Spektrum einer Röntgenquelle . . . . .	18
4.1	Aufbauprinzip eines Szintillationsdetektors . . . . .	23
4.2	Schematische Erklärung von Metallischen Leitern, Isolatoren und Halbleitern . . . . .	24
4.3	Schematische Darstellung eines Si(Li)-Detektors des Typs p-i-n [2] . . .	26
4.4	Darstellung der Funktionsweise eines Silicium-Drift-Detektors [17] . . .	27
4.5	Darstellung der relativen Effizienz von Ge(Li)- und Si(Li)-Detektoren . .	28
4.6	Innerer Aufbau des SLP-Siliciumdetektors der Firma <b>ORTEC</b> . . . . .	30
4.7	Schematischer Vergleich zwischen Gauss- und Poisson-Verteilung . . . .	35
4.8	Methode nach Marriscotti zur Peakidentifizierung [26] . . . . .	36
4.9	Peak- und Untergrund-Berechnung nach GammaVision/Ortec [26] . . .	38
4.10	Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium . .	45
4.11	Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium . .	46
4.12	Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium . .	47
4.13	Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium . .	48
4.14	Untergrund-Modelle / allgem. Verwendbarkeit am Beispiel Vanadium . .	49
4.15	Massenschwächungskoeffizienten für verschiedene Elemente (0 - 10 keV) .	56
4.16	Massenschwächungskoeffizienten für verschiedene Elemente (0 - 1 keV) .	57
4.17	Intensitätsverhältnisse bei Massenschwächung für verschiedene Elemente (0,1 - 10 keV) / theoretische Betrachtung . . . . .	58
4.18	Intensitätsverhältnisse bei Massenschwächung für verschiedene Elemente (0,1 - 1,0 keV) / theoretische Betrachtung . . . . .	59
5.1	Referenzspektrum (BCR-186) mit direkter und polarisierter Anregung [15]	61
5.2	Untergrundunterdrückung bei einer Fe 55 - Quelle . . . . .	62

5.3	Ringquellenanordnung beim Einsatz von Radionukliden (RN) als Strahlenquelle . . . . .	66
6.1	Absorptionskanteneinfluss bei der Anregung / EDRFA . . . . .	73
6.2	Relative Häufigkeit von atomaren Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Gamma-Energie und der Ordnungszahl [24] . . . . .	74
6.3	Theoretische Betrachtung der Auger-Elektronen-Ausbeute [7] . . . . .	77
6.4	Mechanismen der niederenergetischen elektromagnetischen Anregung von Atomen / Auszug aus [2] . . . . .	78
6.5	Typische Störungen bei der Spektrenaufnahme (SiLi-Detektor) / Fe-55 Quelle . . . . .	80
6.6	Shelf - Güte / zeitliche Abfolge . . . . .	81
6.7	Unterdrückung von Pile-up oder Summenpeaks bei einer konstanten „Livetime“ von 5000 Sekunden (Fe-55) . . . . .	82
6.8	Darstellung der allgemeinen Gültigkeit des Absorptionskanteneinflusses in der Matrix . . . . .	84
6.9	Modell der Anregung, bzw. des Nachweises in einer Analysematrix [15] .	85
6.10	Absorptionskanteneinfluss bei der Methode des „Inneren Standards“ . . .	90
8.1	Reale Massenanteile für Elemente der Ordnungszahlen $Z = 6$ bis 30 . . .	100
8.2	Darstellung der verwendeten Spannhülsen zur Quellenabschirmung . . . .	103
8.3	Reale Anteile in den erstellten Probenmatrizes ( $Z = 6$ bis 30) . . . . .	106
8.4	Verschiebbare Detektor/Dewar-Einheit der Firma Ortec AMETEC . . . .	108
8.5	Qualitatives Untersuchungsergebnis des Gold - Fixiermittels . . . . .	109
8.6	Messkammeraufbau mit Proben- und Quellenhalter . . . . .	111
8.7	Plexiglas - Messkammeraufbau mit Proben- und Quellenhalter . . . . .	113
8.8	Darstellung der RFA mit Laborgeräten (Fe 55) / Plexiglas - Messkammer	114
8.9	Darstellung der Energieabstände zwischen den Elementlinien . . . . .	115
8.10	Ordnungszahlen und Fluoreszenzenergien im unteren Energiebereich . . .	116
8.11	Darstellung der potentiellen Elementlinien im unteren Energiebereich . .	118
9.1	Galvanische Schichtdicken-Analyse / (Nickel) Ni - Galvanisierung . . . .	122
9.2	Detailansicht der Quellen - Target - Detektor-Anordnung . . . . .	125
9.3	Abstandsoptimierung (Fe 55) / Ergebnisdarstellung 47 mm - Targets . .	134
9.4	Darstellung des Matrixeffekts durch den Korngrößeneinfluss . . . . .	135
9.5	Absorptionskanteneinfluss bei der „Matrixanregung“ . . . . .	138
9.6	Matrixeffekte im unteren Energiebereich / Fe 55 . . . . .	144
9.7	Matrixeffekte im unteren Energiebereich / Pu 238 . . . . .	145

9.8	Matrixeffekte im unteren Energiebereich in der Gegenüberstellung . . . .	146
9.9	Nachweisgrenzen (NWG) für verschiedene Elemente unter Standardatmosphäre . . . . .	147
9.10	Die Auswirkungen von Proben - Sekundärbestandteilen . . . . .	152
9.11	Variante der theoretischen Betrachtung der Auger-Elektronen-Ausbeute (eigene Zusammenstellung) . . . . .	155
9.12	Blindwerterfassung des unteren Energiebereichs ohne Target / Fe 55 . . .	155
9.13	Nachweis von Elementen unter Standard-Atmosphäre / Fe 55 . . . . .	161
9.14	Nachweis von Elementen unter Schutzgas-Atmosphäre / Fe 55 . . . . .	162
9.15	Nachweis von Elementen unter Vakuum-Atmosphäre / Fe 55 . . . . .	163
9.16	Nachweiskurven für verschiedene Analysen-Atmosphären / Fe 55 . . . .	164
10.1	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Impulsraten) . . . . .	167
10.2	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Nettopeakflächen) . . . . .	168
10.3	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Fe 55 (Vergleichende Ansicht) . . . . .	169
10.4	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Impulsraten) . . . . .	170
10.5	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Nettopeakflächen) . . . . .	171
10.6	Galvanische Nickelbeschichtung (Ni) auf Messingträger (Cu, Zn) / Pu 238 (Vergleichende Ansicht) . . . . .	172
10.7	Korngrößenanalyse und Grenzkorngröße / Ergebnisdarstellung . . . . .	175
10.8	Schematische Darstellung / Allgemeines Streufeld der oberen Nachweisgrenze . . . . .	182
14.1	Röntgenfluoreszenz- und Escape - Energien in [keV] / Auszug [12] . . . .	208
14.2	Auger- und Röntgenfluoreszenzausbeute / theoretische Betrachtung . . .	209
14.3	Darstellung der verwendeten Elementlinien - Nomenklatur [12] . . . .	210
14.4	Zusammenhang zwischen Brutto- und Nettopeakfläche . . . . .	210
14.5	Konstruktiver Aufbau der verwendeten Ringquellen . . . . .	211
14.6	Elementübersicht / Reale Probenzusammensetzung in der Matrix . . . .	212
14.7	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 0-5 keV . .	213
14.8	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 0-1 keV . .	214
14.9	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 1-2 keV . .	215



14.10	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 2-3 keV . .	216
14.11	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 3-4 keV . .	217
14.12	Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 4-5 keV . .	218
14.13	Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matrixelemente Al / S . . . .	219
14.14	Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matrixelemente Ca / S . . . .	220
14.15	Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matrixelemente Cl / S . . . .	221
14.16	Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matrixelemente Co / S . . . .	222

# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über Festkörperanalyseverfahren / Auszug [5] . . . . .	12
3.2	Mögliche Einsatzgebiete radioakt. Quellen bei der Elementanalyse (Na-U)	19
3.3	Element-Nachweisgrenzen bei verschiedenen Anregungsquellen [2] . . . . .	19
6.1	Quantenzustände des Wasserstoffatoms bis zur M-Schale [27] . . . . .	72
8.1	Auflistung der gebräuchlichsten Radionuklide zur primären Anregung [11]	102
8.2	Ergebnisse der Fe 55 - Quellenabschirmung mit Hilfe spez. Spannhülsen .	103
8.3	Auflistung der betreffenden Röntgenfluoreszenzlinien für Messkammerma- terialien . . . . .	110
8.4	Analysenergebnis Armco Reineisen der Firma AK Steel / typische Mit- telwerte . . . . .	110
8.5	Elementeaufistung der verwendeten Bauteile / kritische Energien . . . . .	119
9.1	Messergebnisse der Ni - Galvanisierung / Fe 55 - Quelle . . . . .	123
9.2	Messergebnisse der Ni - Galvanisierung / Pu 238 - Quelle . . . . .	124
9.3	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	127
9.4	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	128
9.5	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	129
9.6	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	130
9.7	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	131
9.8	Abstandsoptimierung mit Hilfe des 47 mm - Targets / Fe 55 . . . . .	132
9.9	Ergebnisdarstellung der Korngrößenanalyse anhand der Ergebnisstatistik	133
9.10	Ergebnisse der Calcium (Ca) - Linie bei der RFA - Analyse zum Korn- größeneinfluss / Fe 55 . . . . .	134
9.11	Ergebnisse der RFA - Analyse bezogen auf den dimensionslosen Quotien- ten $Q_{Netto}$ / Fe 55 . . . . .	136
9.12	Messwertaufnahme zur Untersuchung des Matrixeffektes / Fe 55 . . . . .	140

9.13	Messwertaufnahme zur Untersuchung des Matrixeffektes / Pu 238 . . . . .	141
9.14	Bestimmung der Nachweisgrenzen der Elemente $M_{ij}$ / Fe 55 . . . . .	142
9.15	Bestimmung der Nachweisgrenzen der Elemente $M_{ij}$ / Pu 238 . . . . .	143
9.16	Datenbasis für Messwertanalyse verschiedener Elemente I / Fe 55 . . . . .	157
9.17	Messergebnisse, Elemente unter verschiedenen Atmosphären / Fe 55 . . . . .	158
9.18	Datenbasis für Messwertanalyse verschiedener Elemente II / Fe 55 . . . . .	159
9.19	Messergebnisse, Elemente unter He-Schutzgas / Fe 55 . . . . .	160
10.1	Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Impulsraten und Net- topeakflächen bei der Ni - Galvanisierung (Fe 55) . . . . .	166
10.2	Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Impulsraten und Net- topeakflächen bei der Ni - Galvanisierung (Pu 238) . . . . .	173
10.3	Ergebnisse der Regressionsanalyse bezogen auf die Korngröße (Fe 55) . . . . .	173
10.4	Relevante Größen der jeweiligen Grenzkorngrößen bezogen auf die mitt- leren Durchmesser (Fe 55) . . . . .	174
10.5	Relative Fehler der Impuls- und Nettoimpulsraten / Ni-Galvanisierung . . . . .	179
10.6	Auflistung der ermittelten Werte zur Berechnung der Reststandardabwei- chung für die galvanische Nickelbeschichtung (Ni) . . . . .	180
10.7	Auflistung der ermittelten Werte zur Berechnung der oberen NWG . . . . .	181
10.8	Eckwerte der Streuung der oberen Nachweisgrenze / Ergebnis für Fe 55 . . . . .	182
10.9	Eckwerte der Streuung der oberen Nachweisgrenze / Ergebnis für Pu 238 . . . . .	183
10.10	Galvanische Schichtdicken-Analyse / Nickel (Ni) - Galvanisierung . . . . .	183
10.11	Wahrscheinlicher Fehler der Wägung . . . . .	185
10.12	Wahrscheinlicher Fehler der erzeugten Nickel-Schichtdicken . . . . .	187
14.1	Linieninterferenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse / Auszug [2] . . . . .	206
14.2	Fortsetzung Tabelle 14.1 Linieninterferenzen . . . . .	207

# 14 Anhang

Z	Analytische Linie			Elementinterferenz			
	Element	Linie	keV	Element	Linie	keV	I [%]
9	F	$K\alpha_{1,2}$	0,6768	Ca	$K\beta_{1,3}$	4,0127	15
				P	$K\alpha_{1,2}$	2,0130	150
				Co	$L_l$	0,6780	9
11	Na	$K\alpha_{1,2}$	1,0410	Zn	$K\alpha_{1,2}$	1,0340	26
12	Mg	$K\alpha_{1,2}$	1,2536	Ca	$K\alpha_{1,2}$	3,6900	150
				Ti	$K\alpha_{1,2}$	4,9310	20
				Ca	$K\alpha_{1,2}$	3,7110	2
				Zr	$K\alpha_{1,2}$	2,5020	0,5
				As	$K\alpha_{1,2}$	1,2820	100
13	Al	$K\alpha_{1,2}$	1,4867	Mn	$K\alpha_{1,2}$	5,8940	150
				Rb	$K\alpha_{1,2}$	1,4820	3
				Ti	$K\alpha_{1,2}$	4,5080	150
14	Si	$K\alpha_{1,2}$	1,7400	Rb	$K\alpha_{1,2}$	1,7520	45
				Y	$K\alpha_{1,2}$	1,7610	1
15	P	$K\alpha_{1,2}$	2,0137	Y	$K\alpha_{1,2}$	1,9950	45
				Nb	$K\alpha_{1,2}$	1,9960	1
				Ca	$K\alpha_{1,2}$	4,0120	15
				Y	$K\alpha_{1,2}$	2,0340	3
				Zr	$K\alpha_{1,2}$	2,0400	10
				Zr	$K\alpha_{1,2}$	2,0420	100
16	S	$K\alpha_{1,2}$	2,3078	Zr	$K\alpha_{1,2}$	2,3020	1
				Nb	$K\alpha_{1,2}$	2,3120	3
				Nb	$K\alpha_{1,2}$	2,3190	3

Tabelle 14.1: Linieninterferenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse / Auszug [2]

---

Z	Analytische Linie			Elementinterferenz			
	Element	Linie	keV	Element	Linie	keV	I [%]
17	Cl	$K\alpha_{1,2}$	2,6224	Pb	$K\alpha_{1,2}$	2,6290	5
19	K	$K\alpha_{1,2}$	3,3138	U	$K\alpha_{1,2}$	3,3360	60
22	Ti	$K\alpha_{1,2}$	4,5108	Ba	$K\alpha_{1,2}$	4,4500	10
				Sc	$K\alpha_{1,2}$	4,4600	20
				Ba	$K\alpha_{1,2}$	4,4650	100
23	V	$K\alpha_{1,2}$	4,9522	Ba	$K\alpha_{1,2}$	4,9260	6
				Ti	$K\alpha_{1,2}$	4,9310	20
				Pr	$K\alpha_{1,2}$	4,9350	1
				Cs	$K\alpha_{1,2}$	4,9350	20
				Ti	$K\alpha_{1,2}$	4,9610	0,02
25	Mn	$K\alpha_{1,2}$	5,8988	Nd	$K\alpha_{1,2}$	5,8280	6
				Pr	$K\alpha_{1,2}$	5,8490	20
				Cr	$K\alpha_{1,2}$	5,9460	18
26	Fe	$K\alpha_{1,2}$	6,4038	Mn	$K\alpha_{1,2}$	6,4890	20
27	Co	$K\alpha_{1,2}$	6,9303	Nd	$K\alpha_{1,2}$	6,9000	1
				Fe	$K\alpha_{1,2}$	7,0570	20
28	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7,4782	Co	$K\alpha_{1,2}$	7,6480	20
29	Cu	$K\alpha_{1,2}$	8,0478	Ni	$K\alpha_{1,2}$	8,2630	20
30	Zn	$K\alpha_{1,2}$	8,6389	Cu	$K\alpha_{1,2}$	8,9040	20

Tabelle 14.2: Fortsetzung Tabelle 14.1 Linieninterferenzen

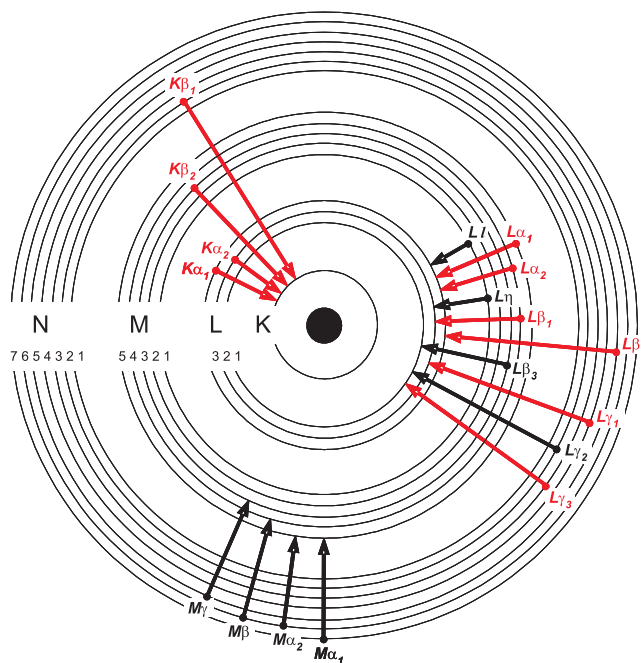
Serien :		K			L					M	E <sub>Diff2</sub>	E <sub>Diff1</sub>	E <sub>Diff</sub>
relative Intensität :		1-20	>100	>50	2-11	1-24	77-52	111	11	100	100	100	2-11
Z	Element	K <sub>II</sub>	K <sub>III</sub>	K <sub>IV</sub>	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>III</sub>	L <sub>IV</sub>	L <sub>V</sub>	M <sub>II</sub>	(K <sub>II</sub> )	(K <sub>III</sub> )	(L <sub>II</sub> )
6	C Kohlenstoff		0,2770										
7	N Stickstoff		0,3924										
8	O Sauerstoff		0,5249										
9	F Fluor		0,6768										
10	Ne Neon		0,8486										
11	Na Natrium	1,0711	1,0410										
12	Mg Magnesium	1,3022	1,2536										
13	Al Aluminium	1,5575	1,4867	1,4863									
14	Si Silicium	1,8359	1,7400	1,7394							--	--	--
15	P Phosphor	2,1391	2,0137	2,0127								0,2737	
16	S Schwefel	2,4640	2,3078	2,3066								0,5679	
17	Cl Chlor	2,8156	2,6224	2,6208								0,8824	
18	Ar Argon	3,1905	2,9577	2,9556								1,2177	
19	K Kalium	3,5896	3,3138	3,3111								1,5738	
20	Ca Calcium	4,0127	3,6917	3,6881			0,3449	0,3413			0,2117	1,9517	
22	Ti Titan	4,9318	4,5108	4,5049			0,4584	0,4522			1,0309	2,7709	
23	V Vanadium	5,4273	4,9522	4,9446			0,5192	0,5113			1,4722	3,2122	
24	Cr Chrom	5,9467	5,4147	5,4055			0,5828	0,5728			1,9348	3,6747	
25	Mn Mangan	6,4905	5,8988	5,8877			0,6488	0,6374			2,4188	4,1588	
26	Fe Eisen	7,0580	6,4038	6,3908			0,7185	0,7050			2,9239	4,6639	
27	Co Cobalt	7,6494	6,9303	6,9153			0,7914	0,7762			3,4504	5,1903	
28	Ni Nickel	8,2647	7,4782	7,4609			0,8688	0,8515			3,9982	5,7382	
29	Cu Kupfer	8,9053	8,0478	8,0278			0,9498	0,9297			4,5678	6,3078	
30	Zn Zink	9,5720	8,6389	8,6158			1,0347	1,0117			5,1589	6,8989	
31	Ga Gallium	10,2642	9,2517	9,2248			1,1248	1,0979			5,7718	7,5118	
32	Ge Germanium	10,9821	9,8864	9,8553			1,2185	1,1880			6,4065	8,1464	
33	As Arsen	11,7262	10,5437	10,5080			1,3170	1,2820			7,0638	8,8037	
34	Se Selen	12,4959	11,2224	11,1814			1,4192	1,3791			7,7424	9,4824	
38	Sr Strontium	15,8357	14,1650	14,0979			1,8717	1,8066	1,8047		10,6850	12,4250	0,0666
40	Zr Zirkon	17,6678	15,7751	15,6909	2,3027	2,2194	2,1244	2,0424	2,0399		12,2951	14,0351	0,3024
41	Nb Niob	18,6225	16,6151	16,5210	2,4618	2,3670	2,2574	2,1659	2,1630		13,1351	14,8751	0,4259
42	Mo Molybden	19,6083	17,4793	17,3743	2,6235	2,5183	2,3948	2,2932	2,2899		13,9994	15,7394	0,5532
47	Ag Silber	24,9424	22,1629	21,9903	3,5196	3,3478	3,1509	2,9843	2,9782		18,6830	20,4229	1,2443
48	Cd Cadmium	26,0955	23,1736	22,9841	3,7169	3,5281	3,3166	3,1337	3,1269		19,6936	21,4336	1,3938
49	In Indium	27,2759	24,2097	24,0020	3,9208	3,7138	3,4872	3,2869	3,2793		20,7297	22,4697	1,5470
50	Sn Zinn	28,4860	25,2713	25,0440	4,1311	3,9049	3,6628	3,4440	3,4354		21,7913	23,5313	1,7040
51	Sb Antimon	29,7256	26,3591	26,1108	4,3478	4,1008	3,8436	3,6047	3,5953		22,8791	24,6191	1,8647
53	I Jod	32,2947	28,6120	28,3172	4,8009	4,5075	4,2207	3,9377	3,9260		25,1320	26,8720	2,1977
74	W Wolfram	67,2443	59,3182	57,9817	11,2859	9,9615	9,6724	8,3976	8,3352	1,7754			6,6576
78	Pt Platin	75,7480	66,8320	65,1120	12,9420	11,2505	11,0707	9,4423	9,3618	2,0505			7,7023
79	Au Gold	77,9840	68,8037	66,9895	13,3817	11,5847	11,4423	9,7133	9,6280	2,1229			7,9733
81	Tl Thallium	82,5760	72,8715	70,8139	14,2915	12,2715	12,2133	10,2685	10,1728	2,2706			8,5285
82	Pb Blei	84,9360	74,9694	72,8042	14,7644	12,6226	12,6137	10,5515	10,4495	2,3455			8,8115
92	U Uran	111,3000	98,4390	94,6650	20,1671	16,4283	17,2200	13,6147	13,4388	3,1708			11,8747

Abbildung 14.1: Röntgenfluoreszenz- und Escape - Energien in [keV] / Auszug [12]

vorgegebene		33			25			20			15			10		
Ordnungszahl Z		Ausbeute		$Y_{\text{Auger}}$	Ausbeute		$Y_{\text{Auger}}$	Ausbeute		$Y_{\text{Auger}}$	Ausbeute		$Y_{\text{Auger}}$	Ausbeute		$Y_{\text{Auger}}$
Z	Element	$\beta$	$Y_{\text{RFX}}$		$\beta$	$Y_{\text{RFX}}$		$\beta$	$Y_{\text{RFX}}$		$\beta$	$Y_{\text{RFX}}$		$\beta$	$Y_{\text{RFX}}$	
1	H Wasserstoff	8,432E-07	1,00000	0,00000	2,560E-06	1,00000	0,00000	6,250E-06	0,99999	0,00001	1,975E-05	0,99998	0,00002	1,000E-04	0,99990	0,00010
2	He Helium	8,432E-07	0,99999	0,00001	2,560E-06	0,99996	0,00004	6,250E-06	0,99990	0,00010	1,975E-05	0,99968	0,00032	1,000E-04	0,99840	0,00160
3	Li Lithium	8,432E-07	0,99993	0,00007	2,560E-06	0,99979	0,00021	6,250E-06	0,99949	0,00051	1,975E-05	0,99840	0,00160	1,000E-04	0,99197	0,00803
4	Be Beryllium	8,432E-07	0,99978	0,00022	2,560E-06	0,99935	0,00065	6,250E-06	0,99840	0,00160	1,975E-05	0,99497	0,00503	1,000E-04	0,97504	0,02496
5	B Bor	8,432E-07	0,99947	0,00053	2,560E-06	0,99840	0,00160	6,250E-06	0,99611	0,00389	1,975E-05	0,98780	0,01220	1,000E-04	0,94118	0,05882
6	C Kohlenstoff	8,432E-07	0,99891	0,00109	2,560E-06	0,99669	0,00331	6,250E-06	0,99197	0,00803	1,975E-05	0,97504	0,02496	1,000E-04	0,88527	0,11473
7	N Stickstoff	8,432E-07	0,99798	0,00202	2,560E-06	0,99389	0,00611	6,250E-06	0,98522	0,01478	1,975E-05	0,95472	0,04528	1,000E-04	0,80639	0,19361
8	O Sauerstoff	8,432E-07	0,99656	0,00344	2,560E-06	0,98962	0,01038	6,250E-06	0,97504	0,02496	1,975E-05	0,92515	0,07485	1,000E-04	0,70942	0,29058
9	F Fluor	8,432E-07	0,99450	0,00550	2,560E-06	0,98348	0,01652	6,250E-06	0,96061	0,03939	1,975E-05	0,88527	0,11473	1,000E-04	0,60383	0,39617
10	Ne Neon	8,432E-07	0,99164	0,00836	2,560E-06	0,97504	0,02496	6,250E-06	0,94118	0,05882	1,975E-05	0,83505	0,16495	1,000E-04	0,50000	0,50000
11	Na Natrium	8,432E-07	0,98780	0,01220	2,560E-06	0,96387	0,03613	6,250E-06	0,91617	0,08383	1,975E-05	0,77567	0,22433	1,000E-04	0,40583	0,59417
12	Mg Magnesium	8,432E-07	0,98282	0,01718	2,560E-06	0,94959	0,05041	6,250E-06	0,88527	0,11473	1,975E-05	0,70942	0,29058	1,000E-04	0,32535	0,67465
13	Al Aluminium	8,432E-07	0,97648	0,02352	2,560E-06	0,93187	0,06813	6,250E-06	0,84853	0,15147	1,975E-05	0,63932	0,36068	1,000E-04	0,25933	0,74067
14	Si Silicium	8,432E-07	0,96862	0,03138	2,560E-06	0,91046	0,08954	6,250E-06	0,80639	0,19361	1,975E-05	0,56856	0,43144	1,000E-04	0,20654	0,79346
15	P Phosphor	8,432E-07	0,95906	0,04094	2,560E-06	0,88527	0,11473	6,250E-06	0,75964	0,24036	1,975E-05	0,50000	0,50000	1,000E-04	0,16495	0,83505
16	S Schwefel	8,432E-07	0,94763	0,05237	2,560E-06	0,85633	0,14367	6,250E-06	0,70942	0,29058	1,975E-05	0,43582	0,56418	1,000E-04	0,13239	0,86761
17	Cl Chlor	8,432E-07	0,93421	0,06579	2,560E-06	0,82385	0,17615	6,250E-06	0,65703	0,34297	1,975E-05	0,37739	0,62261	1,000E-04	0,10693	0,89307
18	Ar Argon	8,432E-07	0,91868	0,08132	2,560E-06	0,78818	0,21182	6,250E-06	0,60383	0,39617	1,975E-05	0,32535	0,67465	1,000E-04	0,08697	0,91303
19	K Kalium	8,432E-07	0,90099	0,09901	2,560E-06	0,74984	0,25016	6,250E-06	0,55111	0,44889	1,975E-05	0,27978	0,72022	1,000E-04	0,07127	0,92873
20	Ca Calcium	8,432E-07	0,88112	0,11888	2,560E-06	0,70942	0,29058	6,250E-06	0,50000	0,50000	1,975E-05	0,24036	0,75964	1,000E-04	0,05882	0,94118
21	Sc Skandium	8,432E-07	0,85911	0,14089	2,560E-06	0,66761	0,33239	6,250E-06	0,45136	0,54864	1,975E-05	0,20654	0,79346	1,000E-04	0,04890	0,95110
22	Ti Titan	8,432E-07	0,83505	0,16495	2,560E-06	0,62512	0,37488	6,250E-06	0,40583	0,59417	1,975E-05	0,17771	0,82229	1,000E-04	0,04094	0,95906
23	V Vanadium	8,432E-07	0,80908	0,19092	2,560E-06	0,58262	0,41738	6,250E-06	0,36377	0,63623	1,975E-05	0,15319	0,84681	1,000E-04	0,03450	0,96550
24	Cr Chrom	8,432E-07	0,78140	0,21860	2,560E-06	0,54073	0,45927	6,250E-06	0,32535	0,67465	1,975E-05	0,13239	0,86761	1,000E-04	0,02926	0,97074
25	Mn Mangan	8,432E-07	0,75223	0,24777	2,560E-06	0,50000	0,50000	6,250E-06	0,29058	0,70942	1,975E-05	0,11473	0,88527	1,000E-04	0,02496	0,97504
26	Fe Eisen	8,432E-07	0,72185	0,27815	2,560E-06	0,46086	0,53914	6,250E-06	0,25933	0,74067	1,975E-05	0,09973	0,90027	1,000E-04	0,02141	0,97859
27	Co Cobalt	8,432E-07	0,69055	0,30945	2,560E-06	0,42364	0,57636	6,250E-06	0,23140	0,76860	1,975E-05	0,08697	0,91303	1,000E-04	0,01847	0,98153
28	Ni Nickel	8,432E-07	0,65863	0,34137	2,560E-06	0,38857	0,61143	6,250E-06	0,20654	0,79346	1,975E-05	0,07610	0,92390	1,000E-04	0,01601	0,98399
29	Cu Kupfer	8,432E-07	0,62641	0,37359	2,560E-06	0,35579	0,64421	6,250E-06	0,18448	0,81552	1,975E-05	0,06680	0,93320	1,000E-04	0,01394	0,98606
30	Zn Zink	8,432E-07	0,59417	0,40583	2,560E-06	0,32535	0,67465	6,250E-06	0,16495	0,83505	1,975E-05	0,05882	0,94118	1,000E-04	0,01220	0,98780
31	Ga Gallium	8,432E-07	0,56220	0,43780	2,560E-06	0,29725	0,70275	6,250E-06	0,14767	0,85233	1,975E-05	0,05197	0,94803	1,000E-04	0,01071	0,98929
32	Ge Germanium	8,432E-07	0,53073	0,46927	2,560E-06	0,27142	0,72858	6,250E-06	0,13239	0,86761	1,975E-05	0,04606	0,95394	1,000E-04	0,00945	0,99055
33	As Arsen	8,432E-07	0,50000	0,50000	2,560E-06	0,24777	0,75223	6,250E-06	0,11888	0,88112	1,975E-05	0,04094	0,95906	1,000E-04	0,00836	0,99164
34	Se Selen	8,432E-07	0,47018	0,52982	2,560E-06	0,22619	0,77381	6,250E-06	0,10693	0,89307	1,975E-05	0,03650	0,96350	1,000E-04	0,00743	0,99257
35	Br Brom	8,432E-07	0,44143	0,55857	2,560E-06	0,20654	0,79346	6,250E-06	0,09635	0,90365	1,975E-05	0,03263	0,96737	1,000E-04	0,00662	0,99338

$\beta$  = variabler Parameter in Abhängigkeit von experimentellen Vorgaben (Geometrie etc.), 100 % RFA- (RFX-)/Auger-Ausbeute entsprechen dem Wert 1,00000  
Z = Ordnungszahl

Abbildung 14.2: Auger- und Röntgenfluoreszenzausbeute / theoretische Betrachtung



durchschnittliche  
relative Intensität I:

$K_{\beta 2}$ :	$I < 10$
$K_{\beta 1}$ :	$I = 1 - 20$
$K_{\alpha 1}$ :	$I > 100$
$K_{\alpha 2}$ :	$I > 50$
$L_{\gamma 1}$ :	$I = 2 - 11$
$L_{\beta 2}$ :	$I = 1 - 24$
$L_{\beta 1}$ :	$I = 77 - 52$
$L_{\alpha 1}$ :	$I = 111$
$L_{\alpha 2}$ :	$I = 11$
$M_{\alpha 1}$ :	$I = 100$

Abbildung 14.3: Darstellung der verwendeten Elementlinien - Nomenklatur [12]

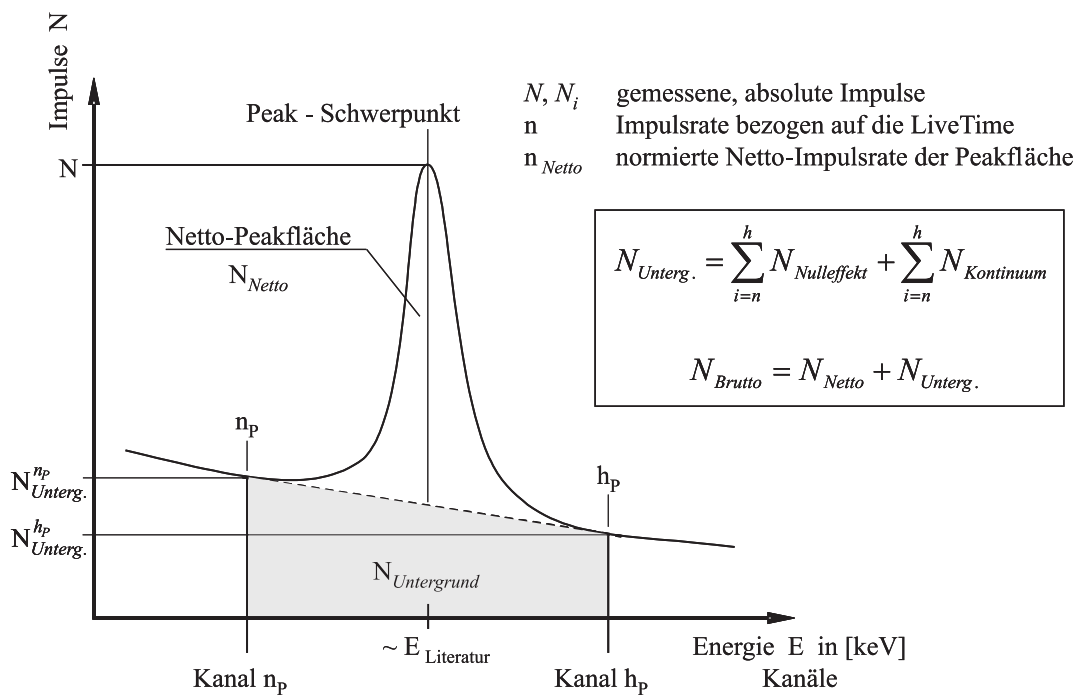
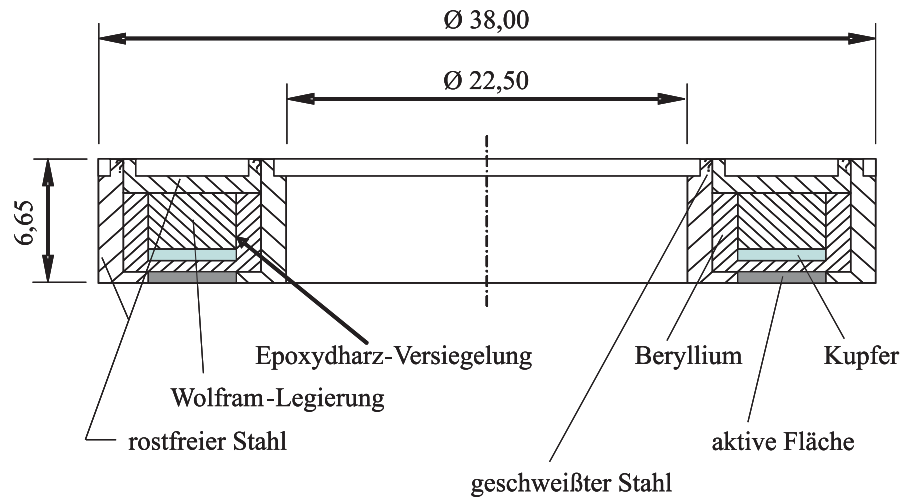


Abbildung 14.4: Zusammenhang zwischen Brutto- und Nettopeakfläche



### Fe 55 - Ringquelle



### Pu 238 - Ringquelle

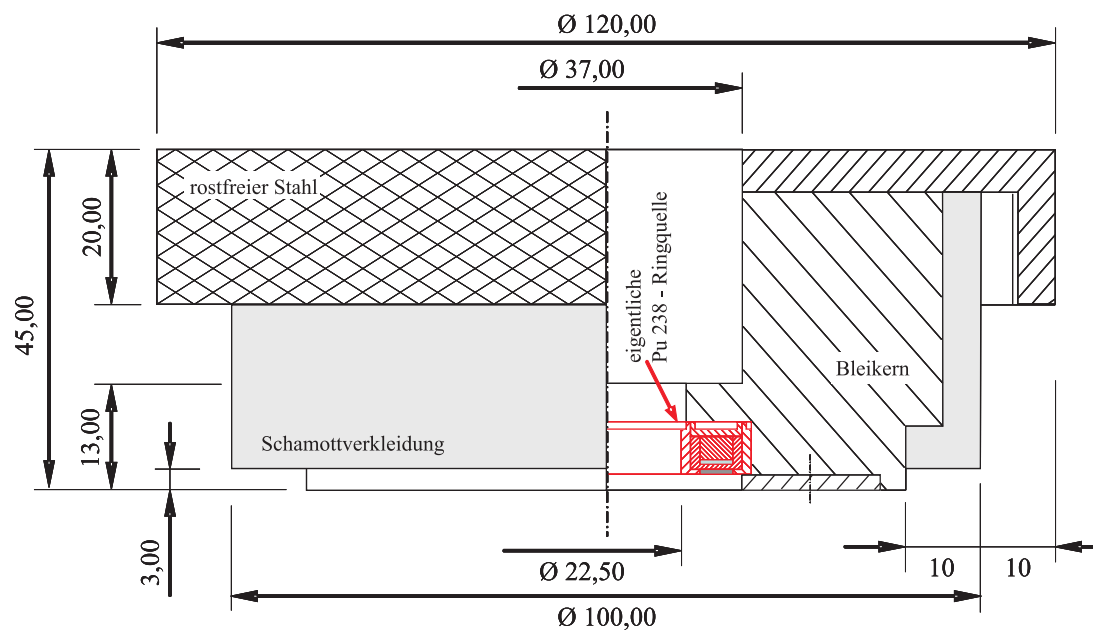


Abbildung 14.5: Konstruktiver Aufbau der verwendeten Ringquellen

Matrix-Anteile		Beimengungen / Inhaltsstoffe in % (Maximal-Angaben)																						
	Zusammensetzung	Al	Cl	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	As	Cd	N	P	Ag	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	K	Mg	Na	Pb	Sb	Sn	Ni	Zn	
C	100% Graphit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
N	nicht möglich																							
O	nicht möglich																							
F	NaF Natriumfluorid	-	-	0,005	-	-	-	-	-	-	-	0,0030	0,0005	0,0020	-	0,010	-	-	0,0010	-	-	0,0030	-	
Ne	nicht möglich																							
Na	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> di-Natriumoxalat	-	0,002	0,002	-	-	-	0,001	-	-	-	-	-	0,0005	-	0,005	-	-	0,0010	-	-	-	-	
Mg	MgO Magnesiumoxid	-	0,010	0,001	-	-	-	0,002	-	-	0,005	0,1000	0,0010	0,0050	-	0,005	-	0,300	0,0010	-	-	-	0,0005	
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Aluminiumoxid	-	0,015	0,050	-	0,0005	-	-	-	-	-	-	-	0,0300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Si	≥ 99,0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
P	ξ 97,0 % roter Phosphor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
S	100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cl	NH <sub>4</sub> Cl Ammoniumchlorid	0,050	-	0,002	-	-	-	0,001	0,000	-	-	0,0005	0,0002	0,0002	-	0,005	0,0005	0,005	0,0001	-	-	0,0001	0,0002	
Ar	nicht möglich																							
K	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Kaliumkarbonat	0,001	0,003	0,003	0,005	-	-	0,001	-	-	-	0,0020	-	0,0005	-	-	0,0010	0,020	0,0005	-	-	-	-	
Ca	CaO Calciumoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sc	nicht lieferbar																							
Ti	ξ 98,5 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
V	99,50%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Chrom(III)-oxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mn	MnO <sub>2</sub> Mangan(IV)-oxid	-	-	0,100	-	-	-	-	-	-	1,000	1,0000	-	0,5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Fe	99,50%	-	0,002	0,002	0,0002	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,002	-	-	-	0,0020	-	-	-	-	0,0020	
Co	≥ 99,0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1000	-	
Ni	NiO Nickelmonoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cu	99,70%	-	-	-	-	0,0001	-	-	0,001	0,002	-	-	-	0,0050	0,001	-	-	0,0100	0,001	0,010	-	-	-	
Zn	Zinkoxid	-	0,005	0,020	-	0,0005	0,001	-	-	-	-	-	-	0,0010	-	-	-	0,0050	-	-	-	-	-	
Hinweis:		C gepulvert	NaF gepulvert	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Salz	MgO Analyse	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tonerde	Si gepulvert	P Synthese	S elementar	NH <sub>4</sub> Cl Salmiak	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Analyse	CaO Ätzkalk	Ti gepulvert	V gepulvert	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr - grün	MnO <sub>2</sub> gepulvert	Fe Analyse	Co gepulvert	NiO reinst	Cu Analyse	ZnO reinst			

Abbildung 14.6: Elementübersicht / Reale Probenzusammensetzung in der Matrix

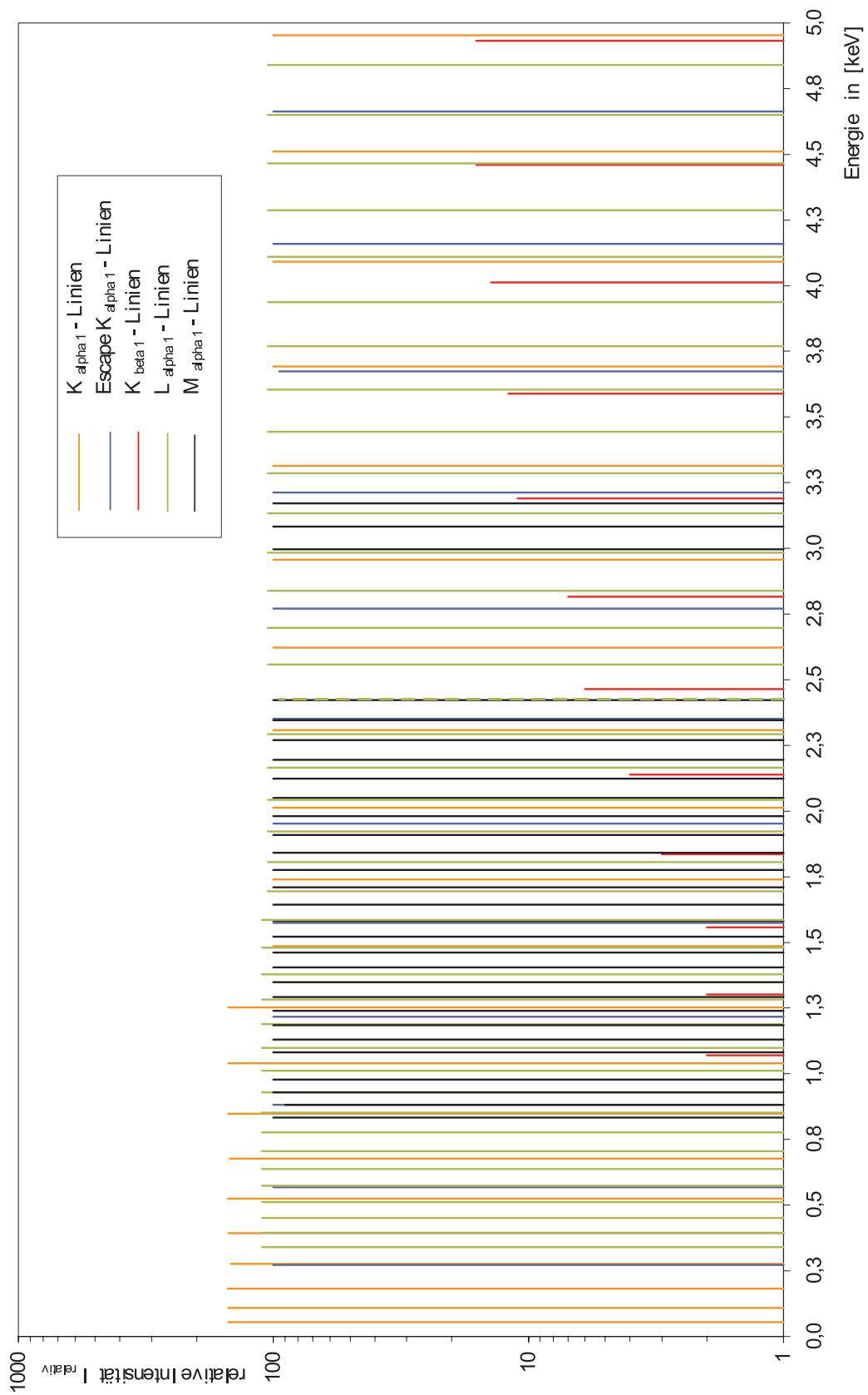


Abbildung 14.7: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 0-5 keV

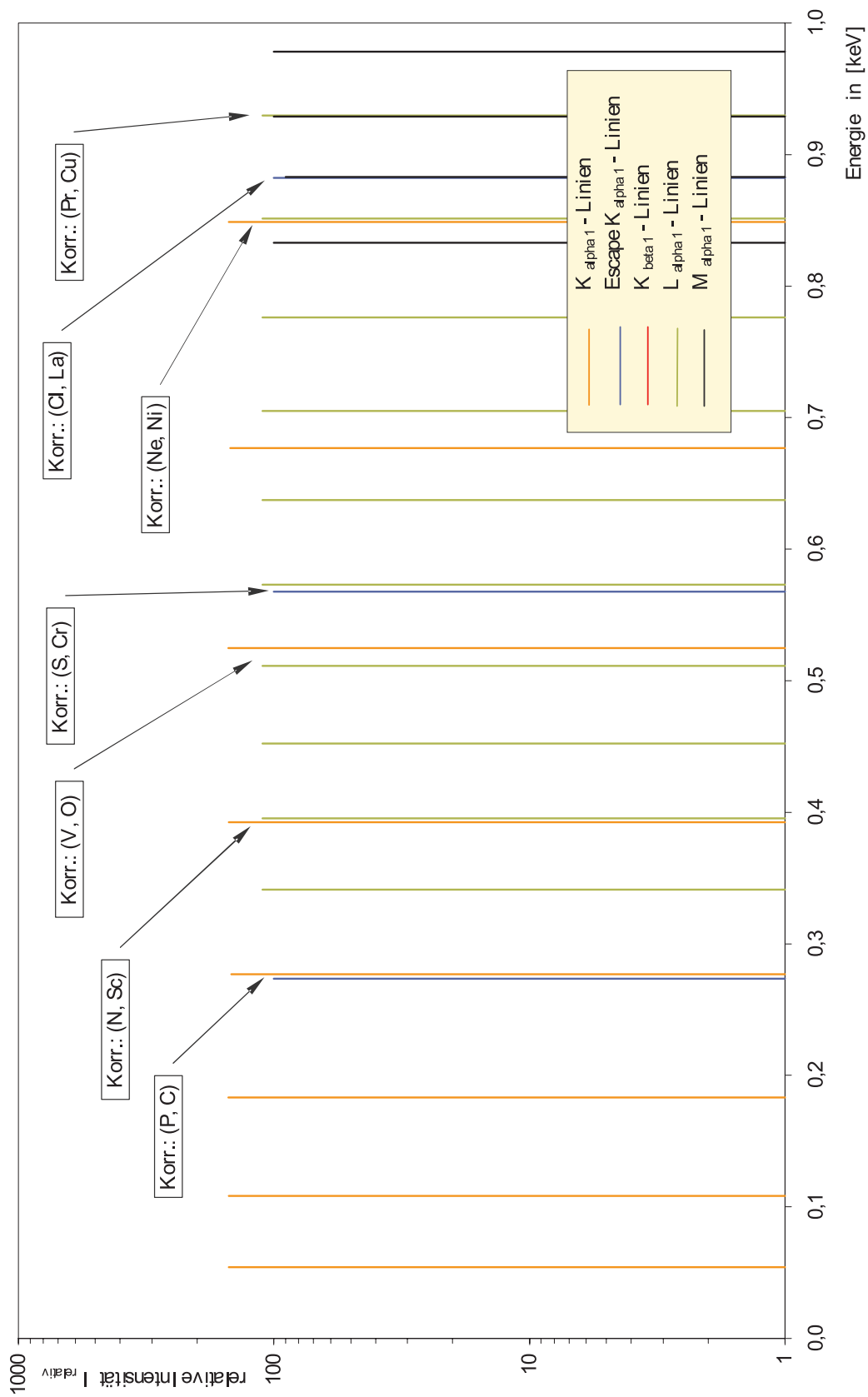


Abbildung 14.8: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 0-1 keV

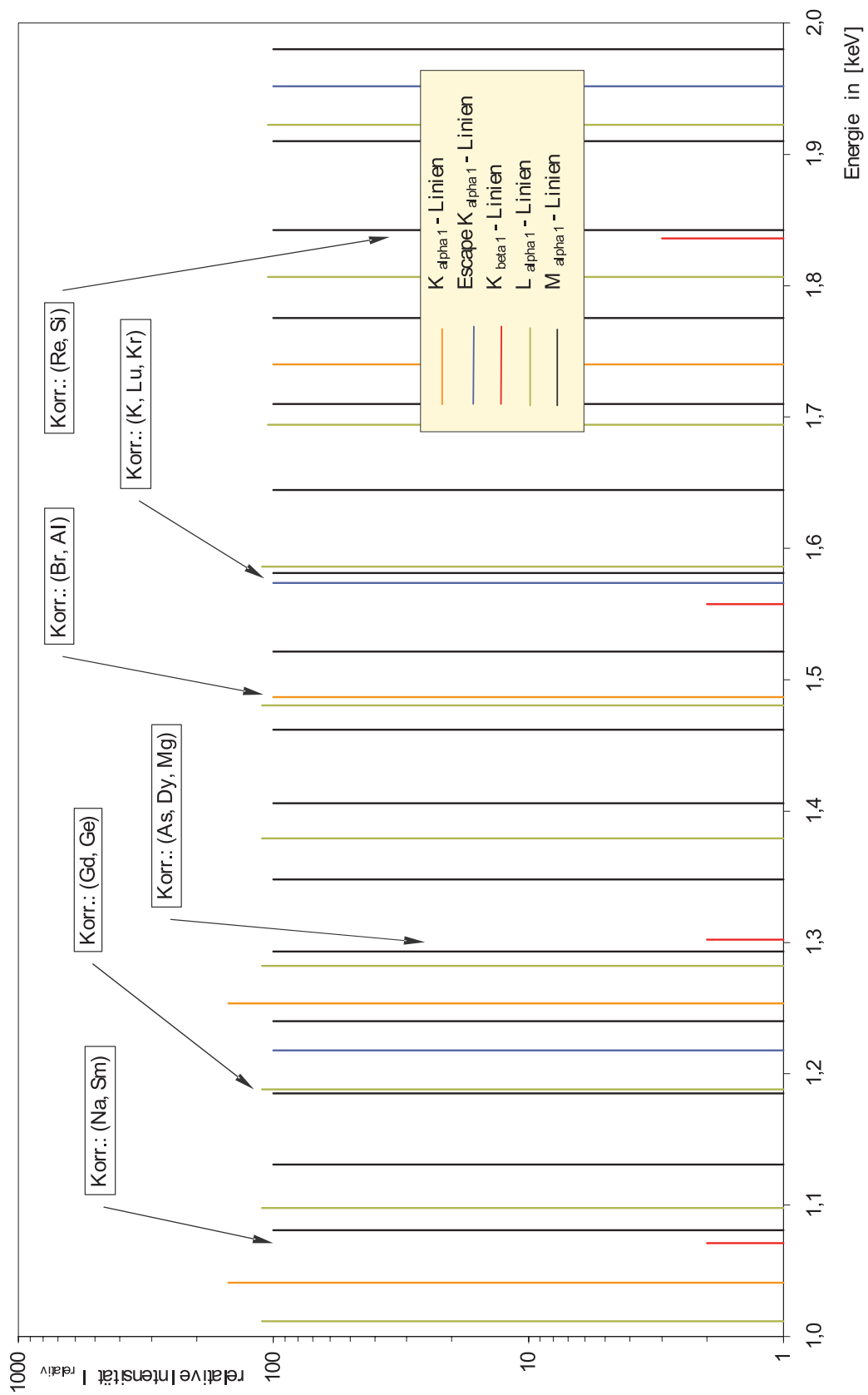


Abbildung 14.9: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 1-2 keV

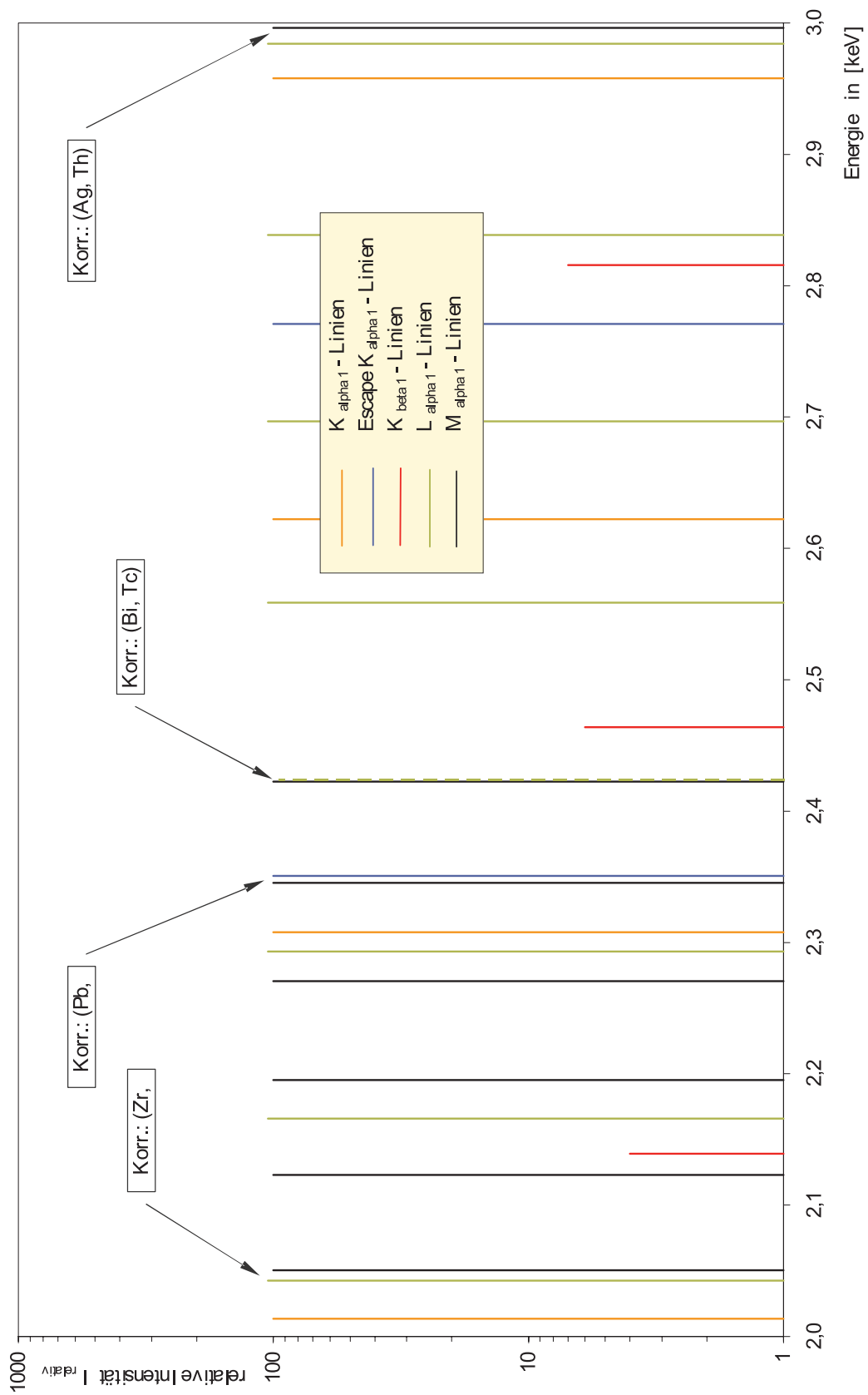


Abbildung 14.10: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 2-3 keV

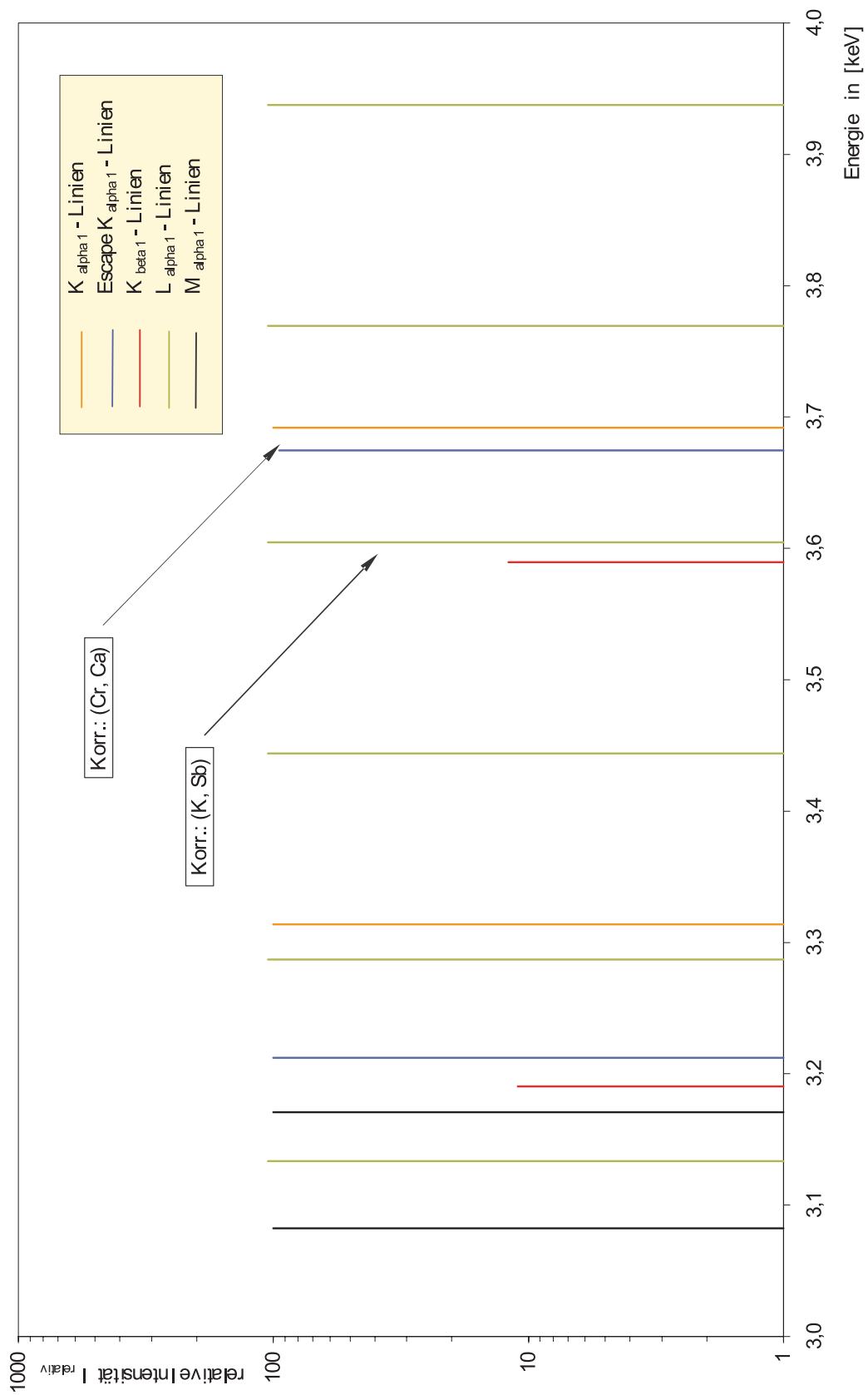


Abbildung 14.11: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 3-4 keV

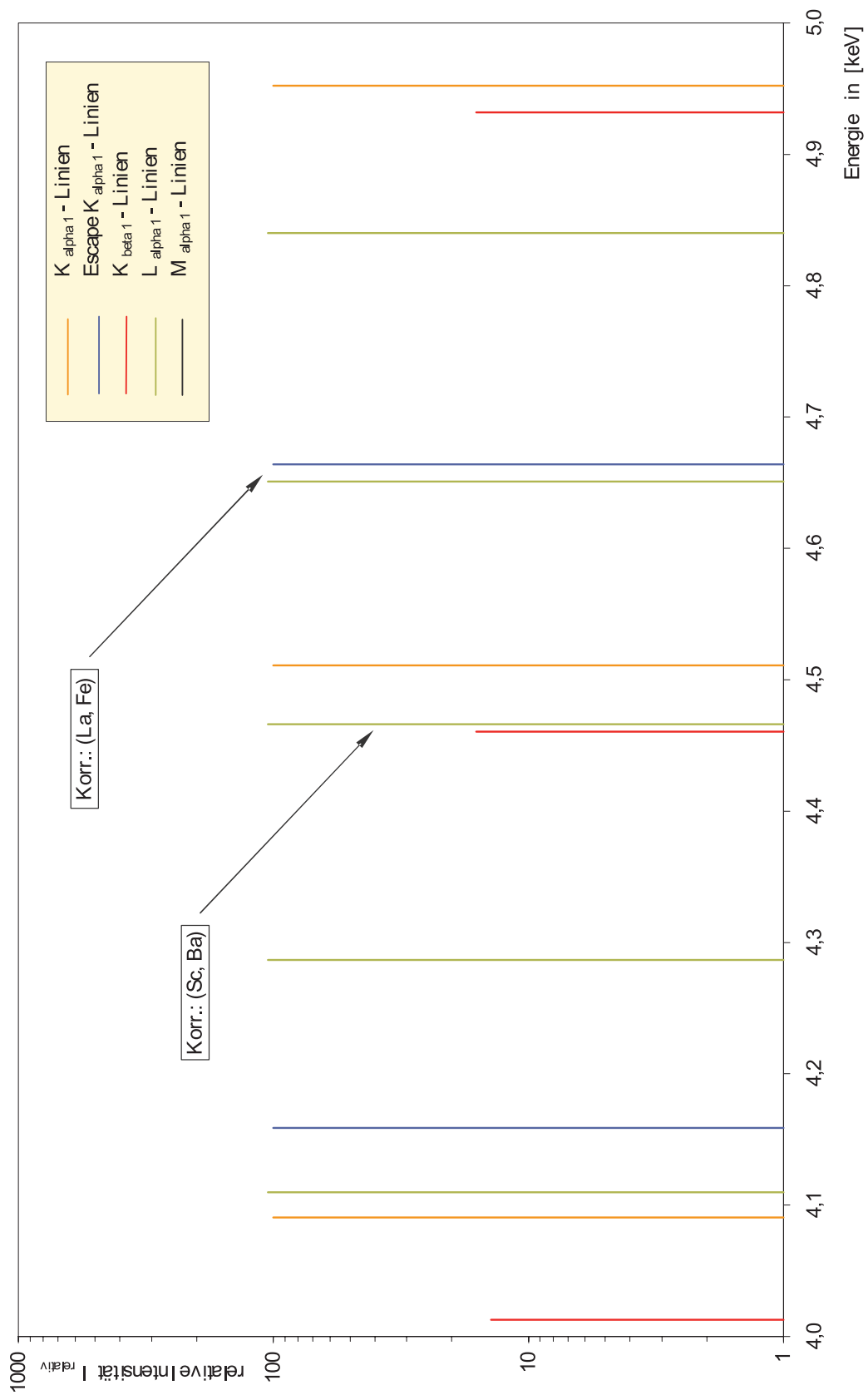


Abbildung 14.12: Darstellung der potentiellen Elementlinien im Energiebereich 4-5 keV



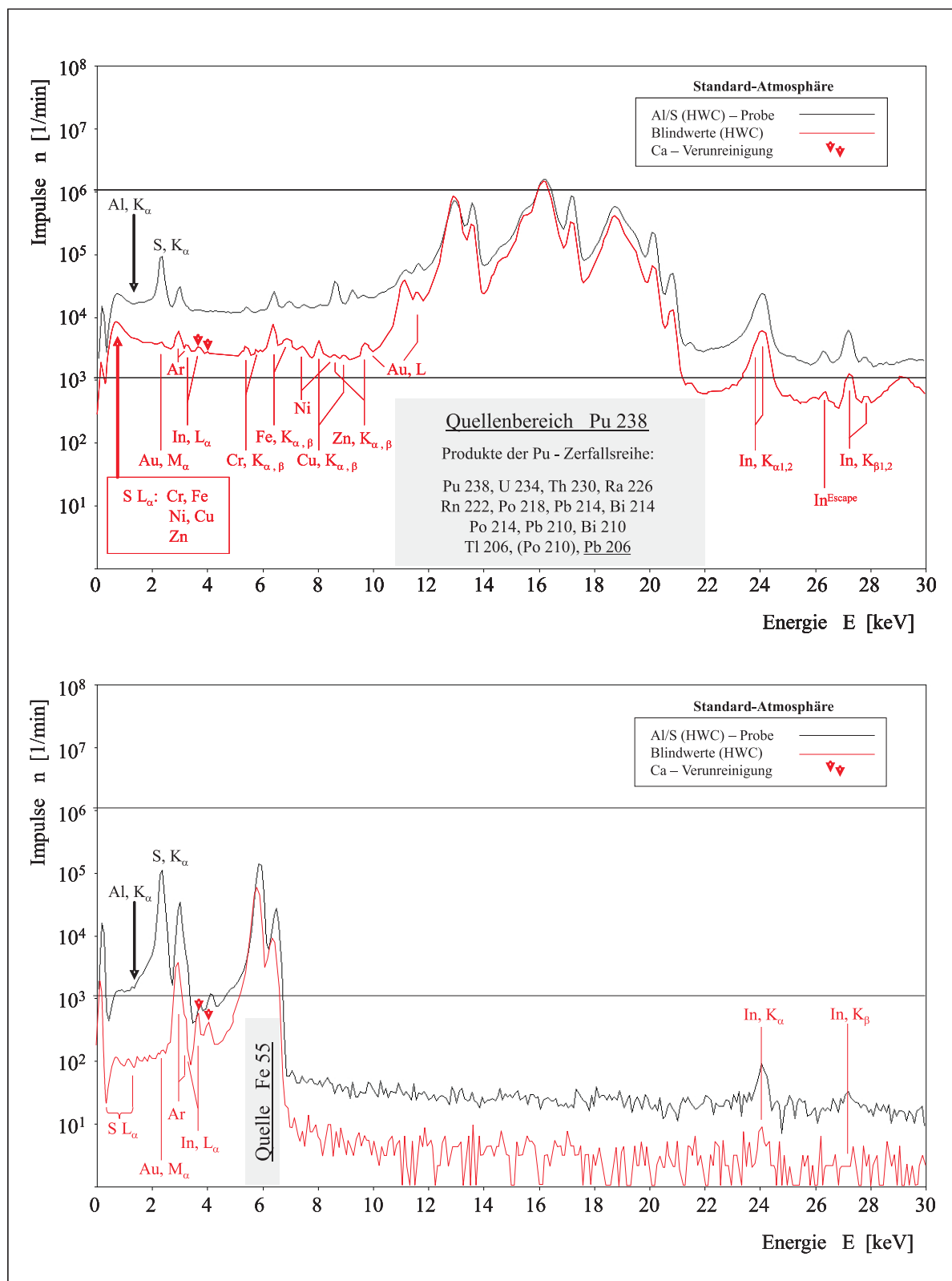


Abbildung 14.13: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Al / S

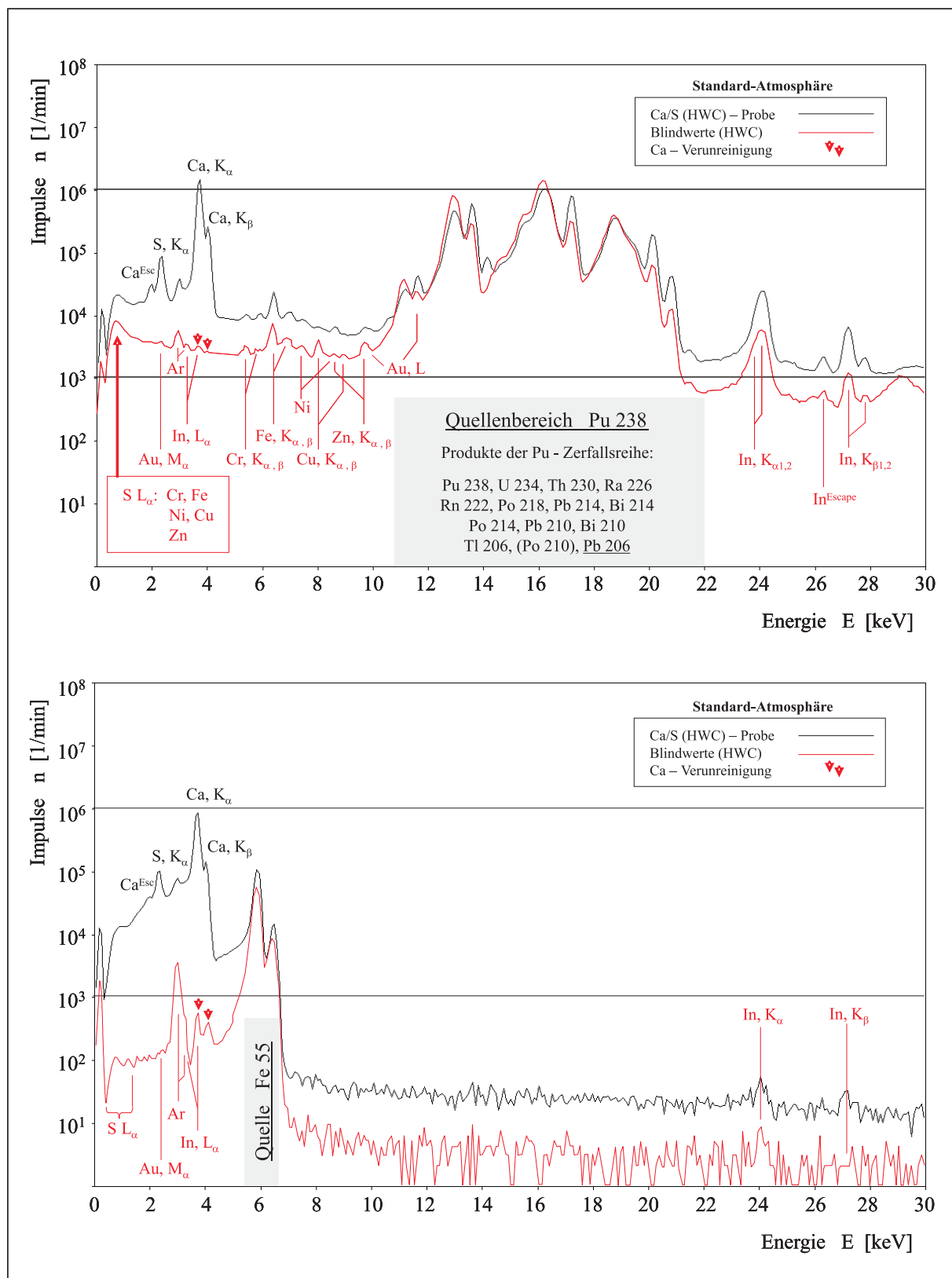


Abbildung 14.14: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matrixelemente Ca / S

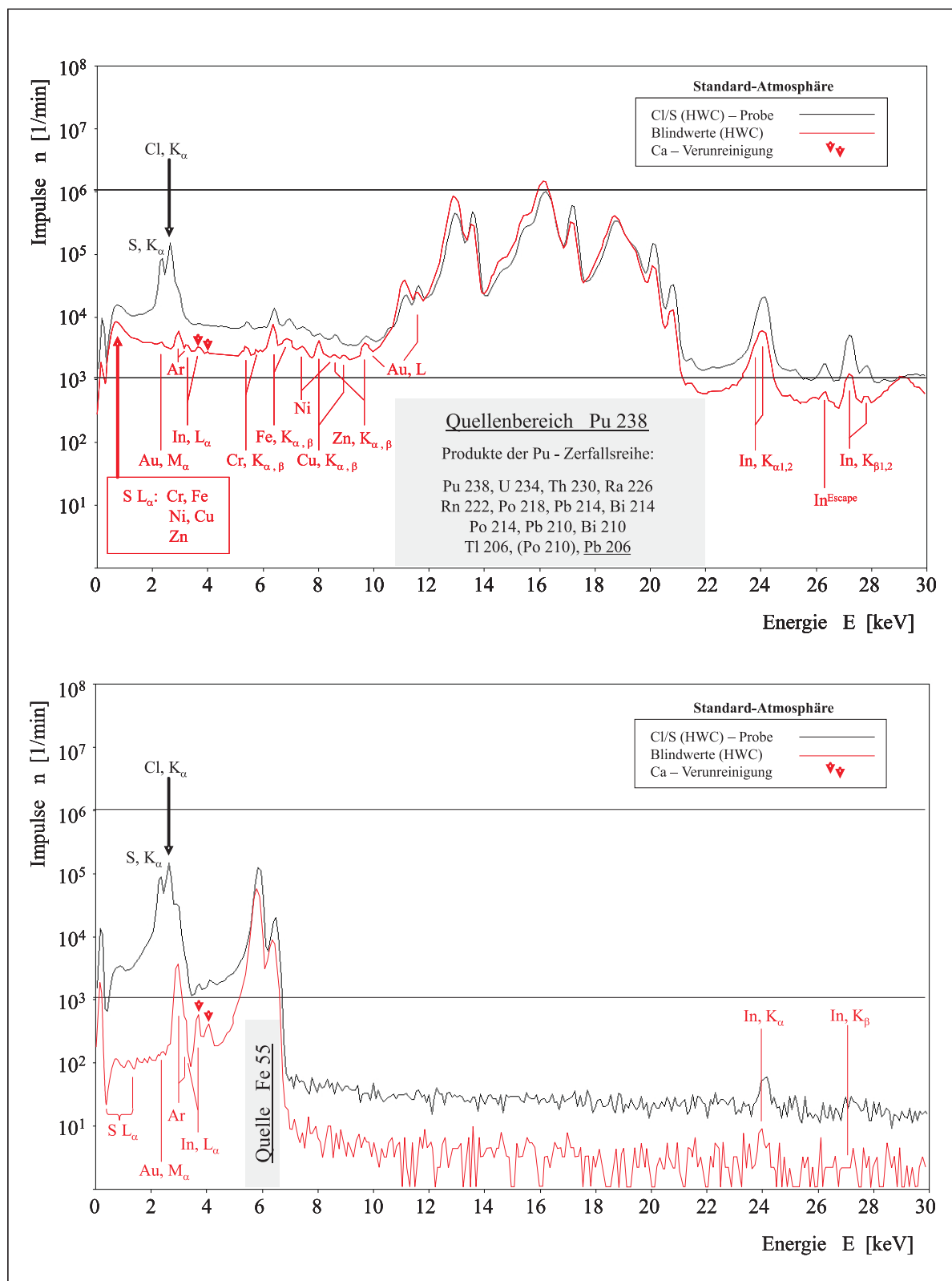


Abbildung 14.15: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Cl / S

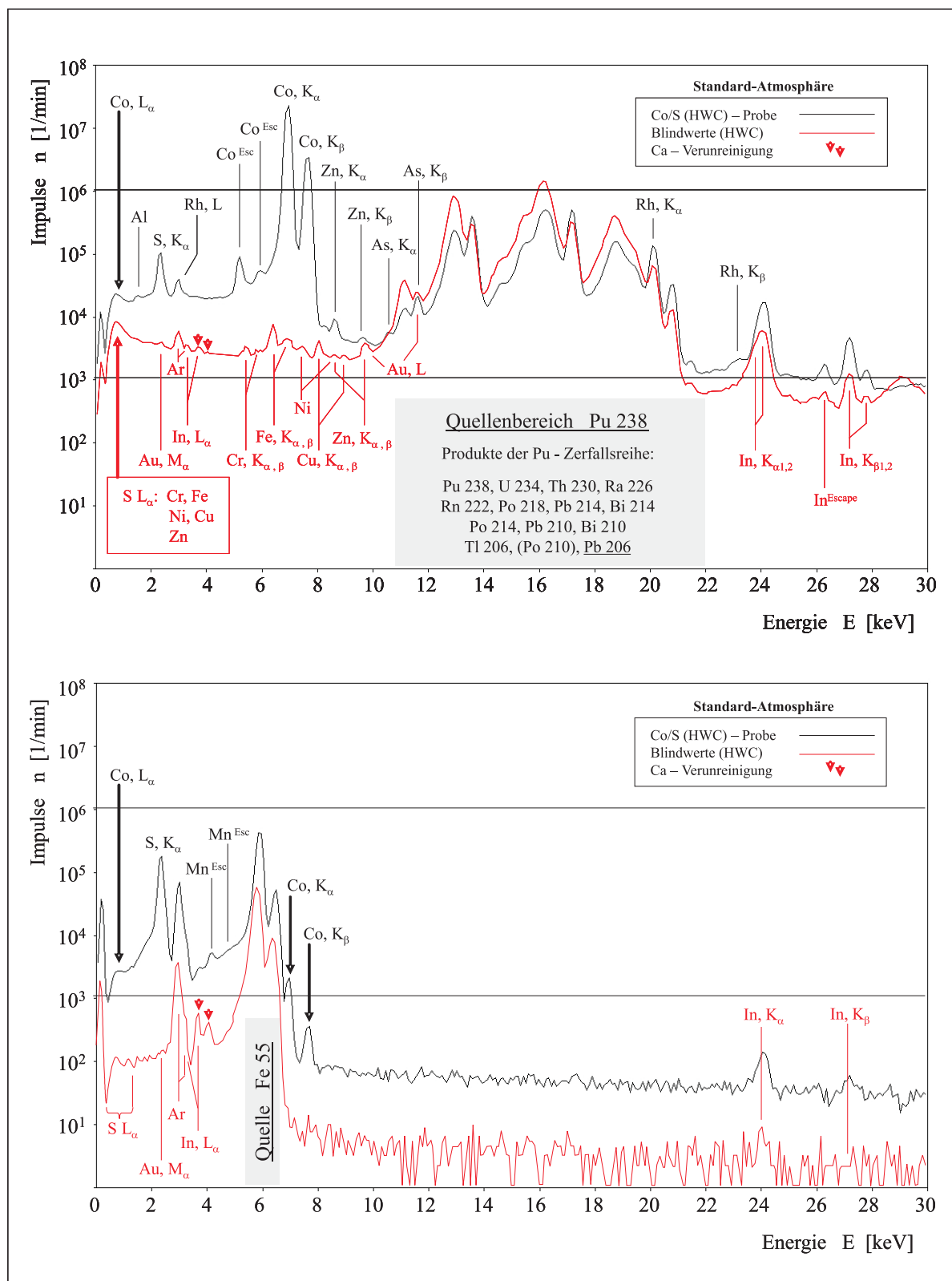


Abbildung 14.16: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Co / S

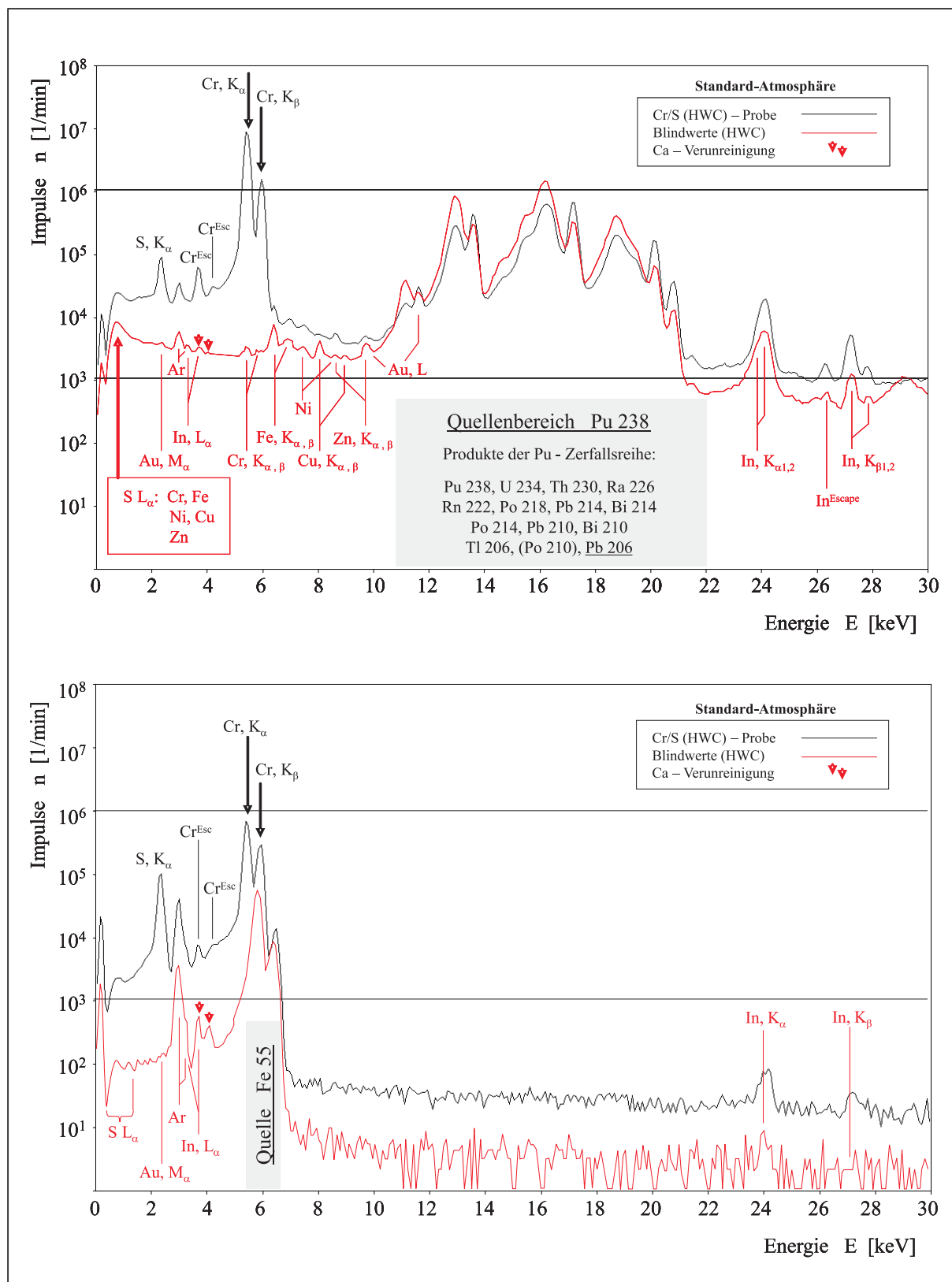


Abbildung 14.17: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Cu / S

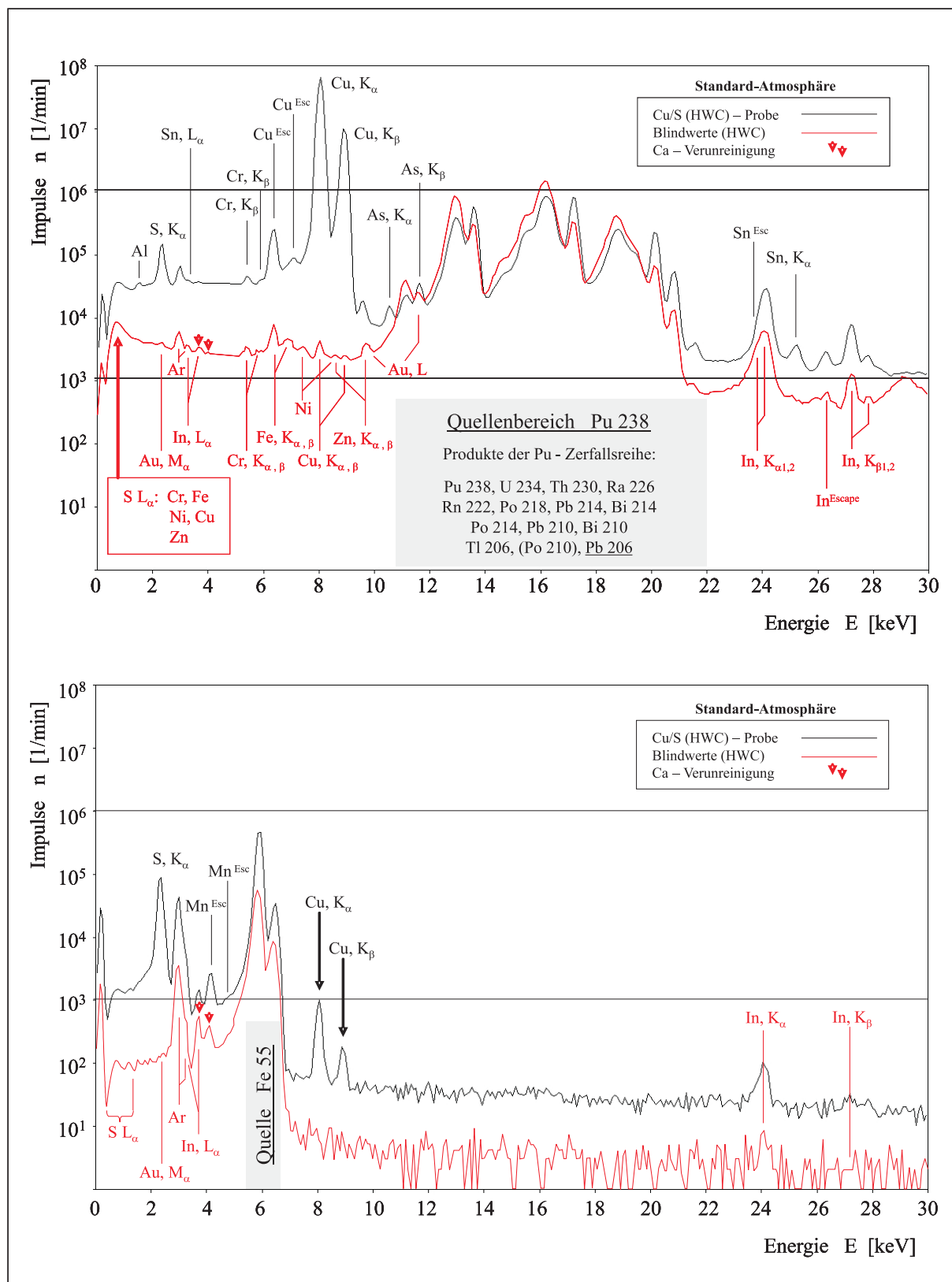


Abbildung 14.18: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Cu / S

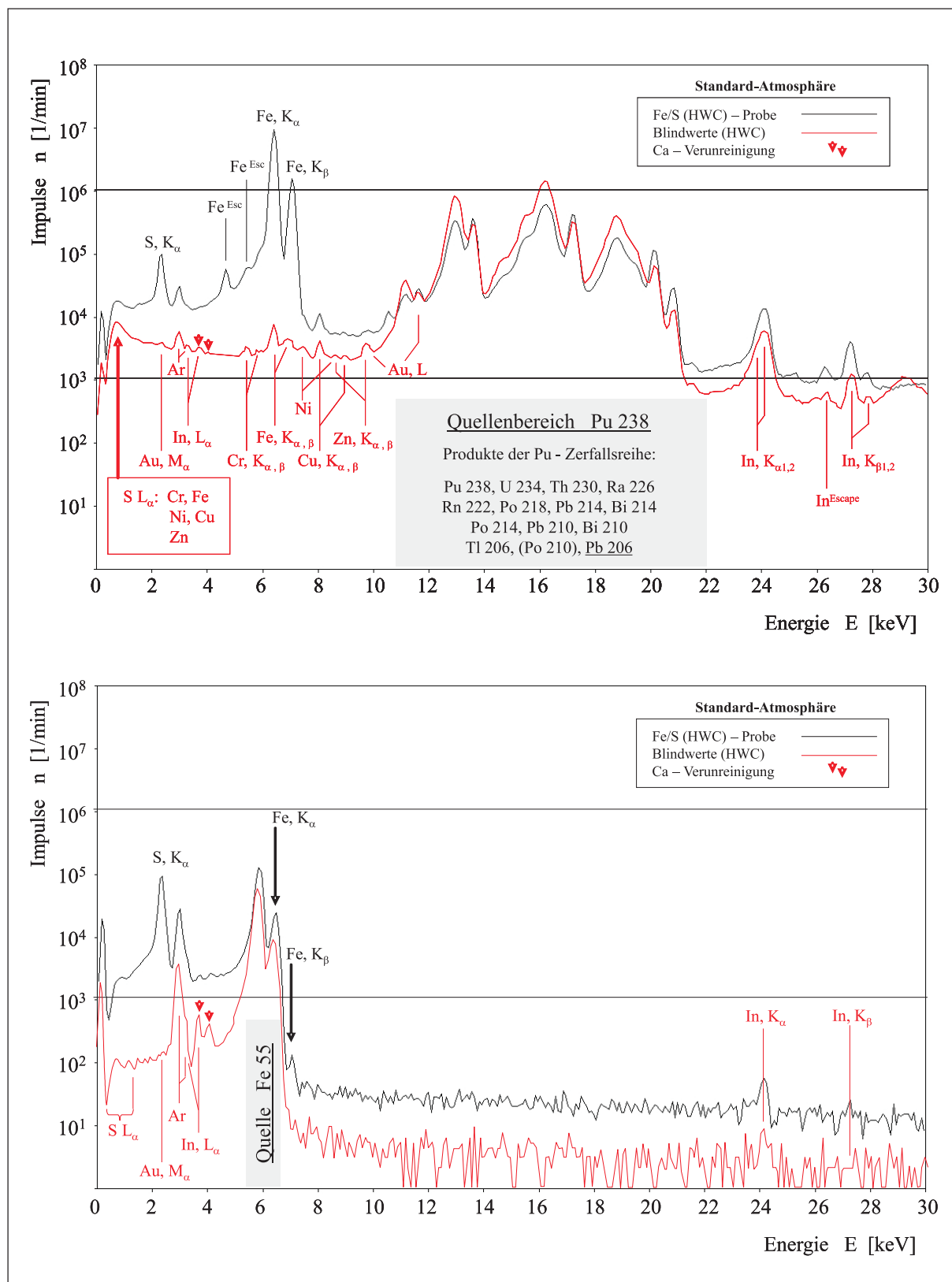


Abbildung 14.19: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Fe / S

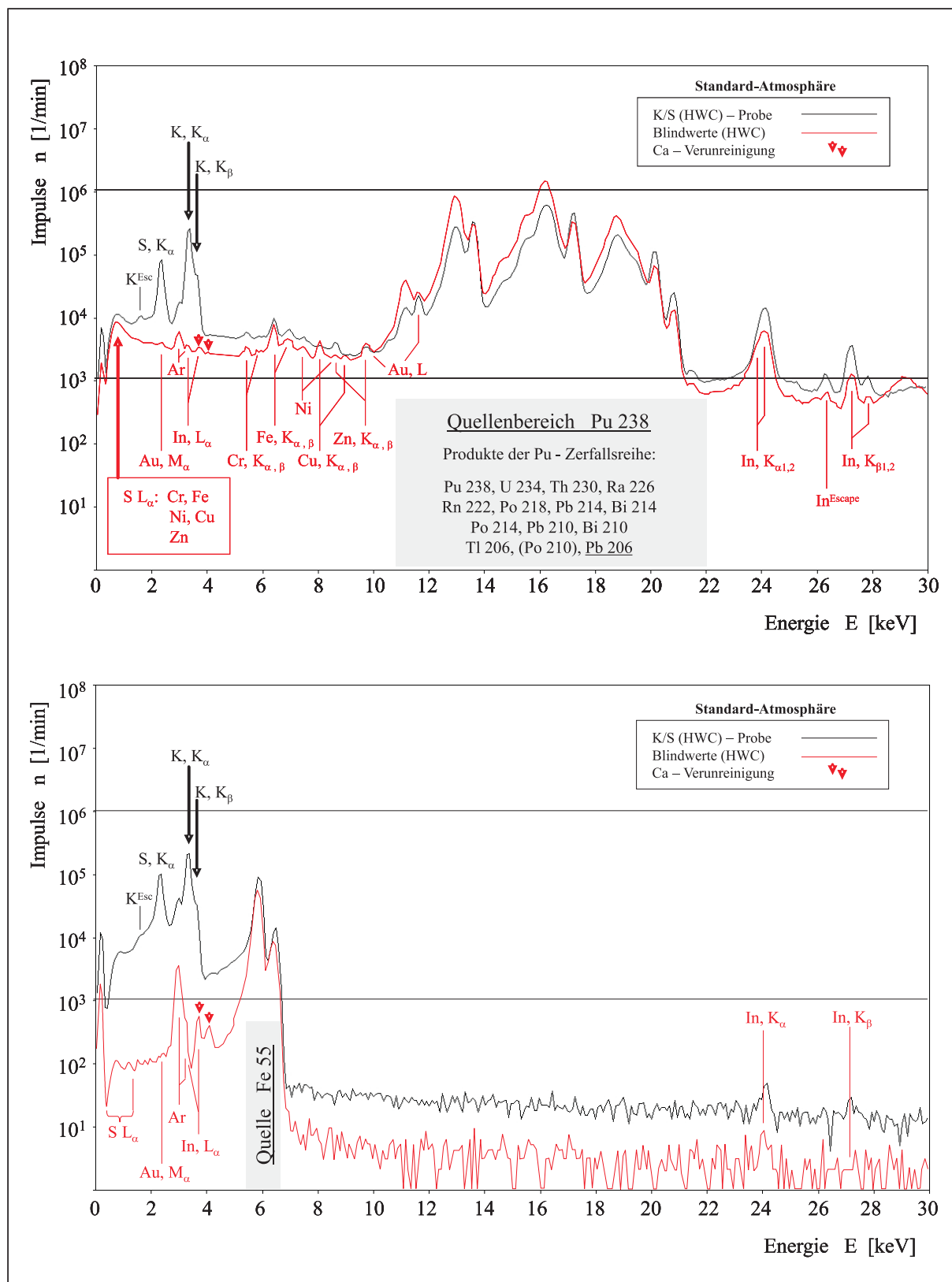


Abbildung 14.20: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente K / S



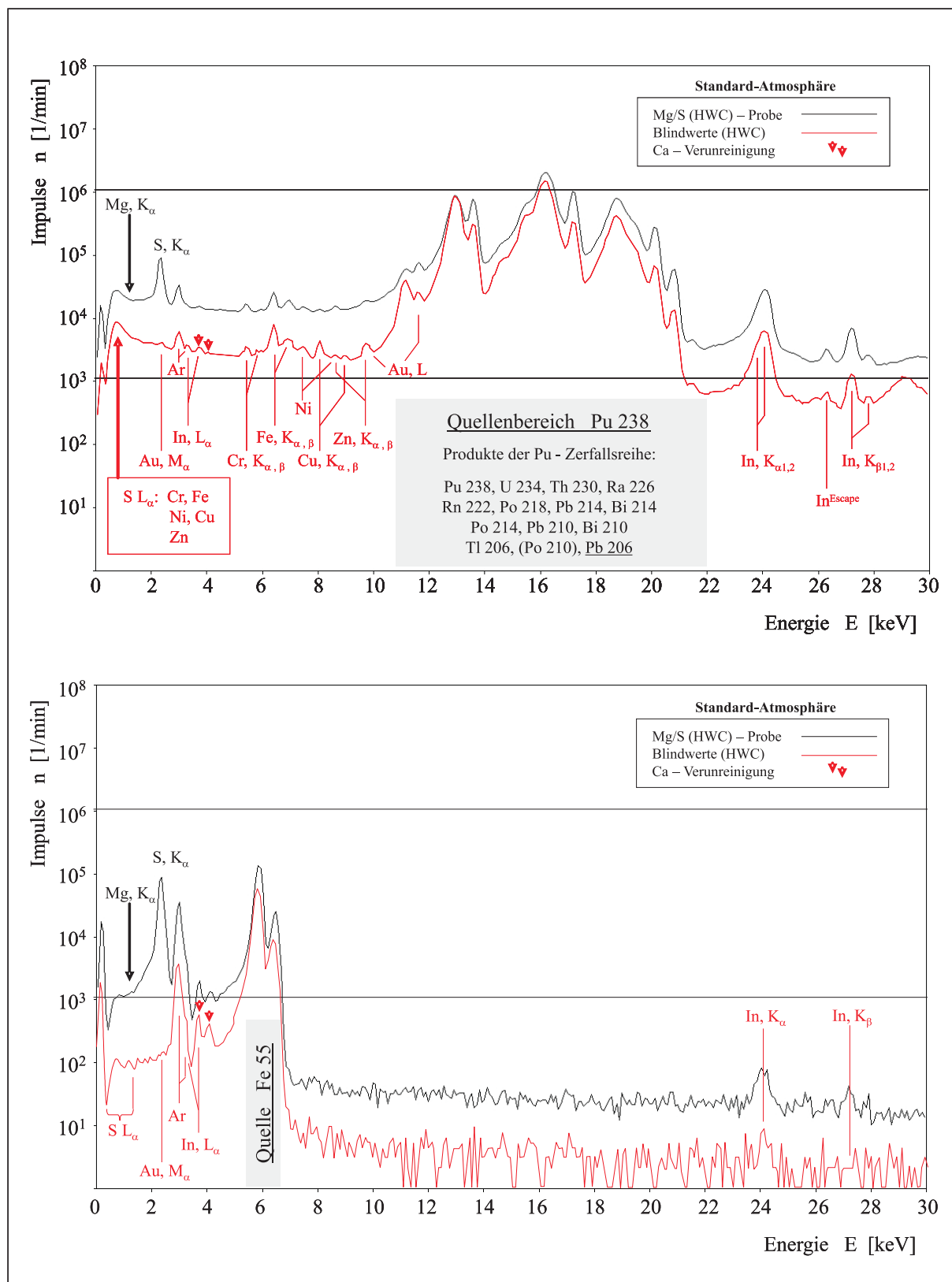


Abbildung 14.21: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Mg / S

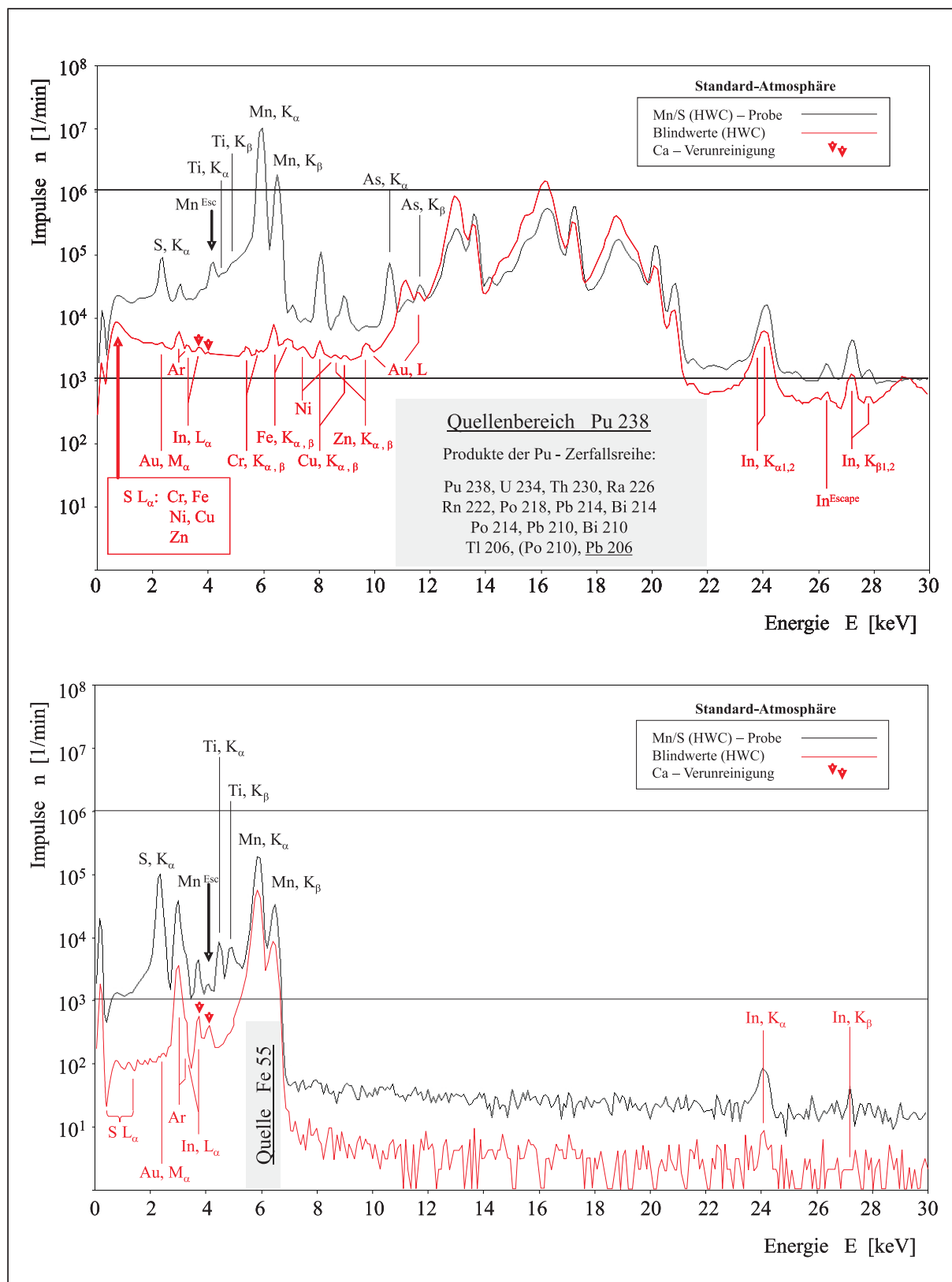


Abbildung 14.22: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Mn / S

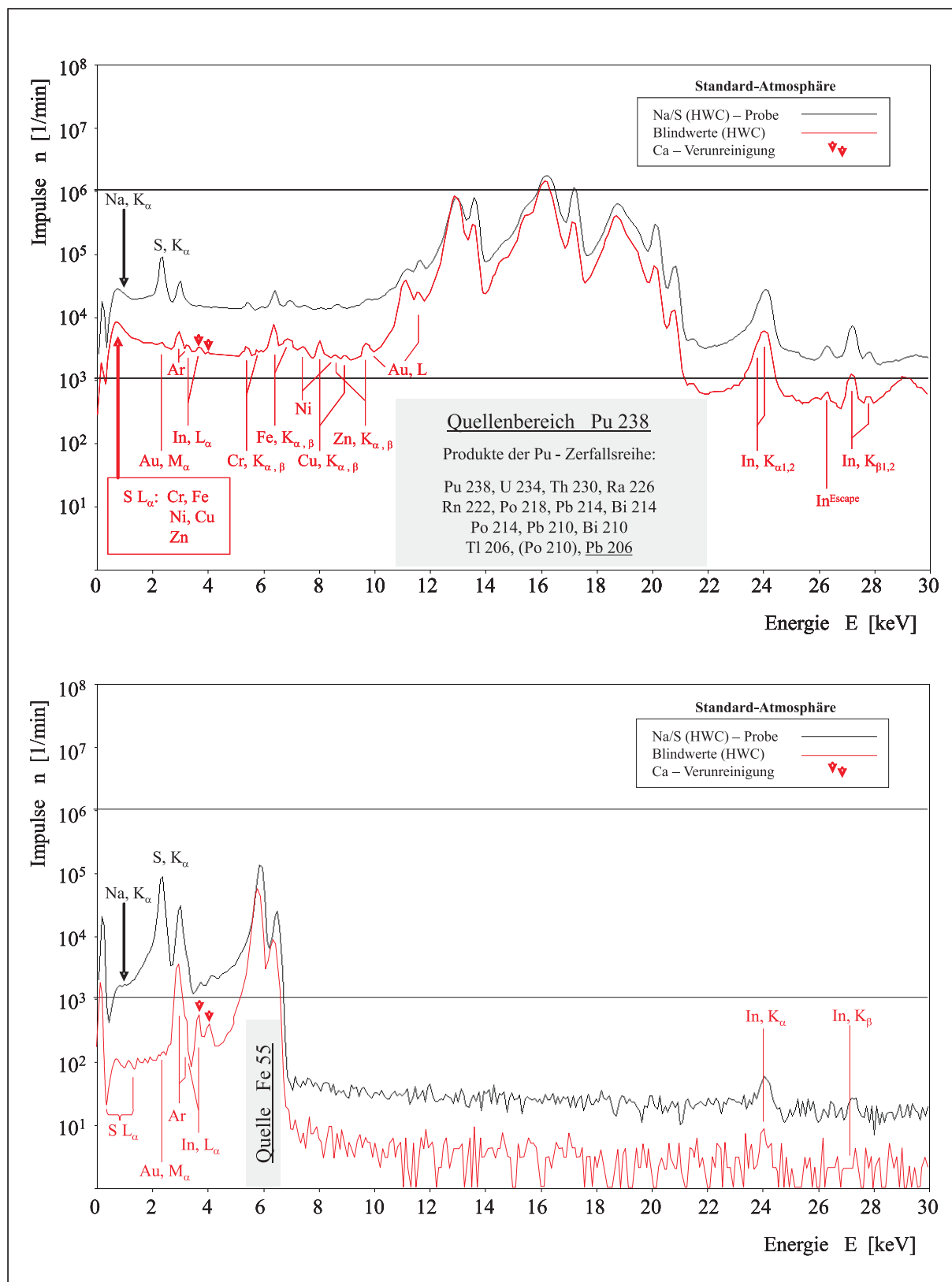


Abbildung 14.23: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Na / S

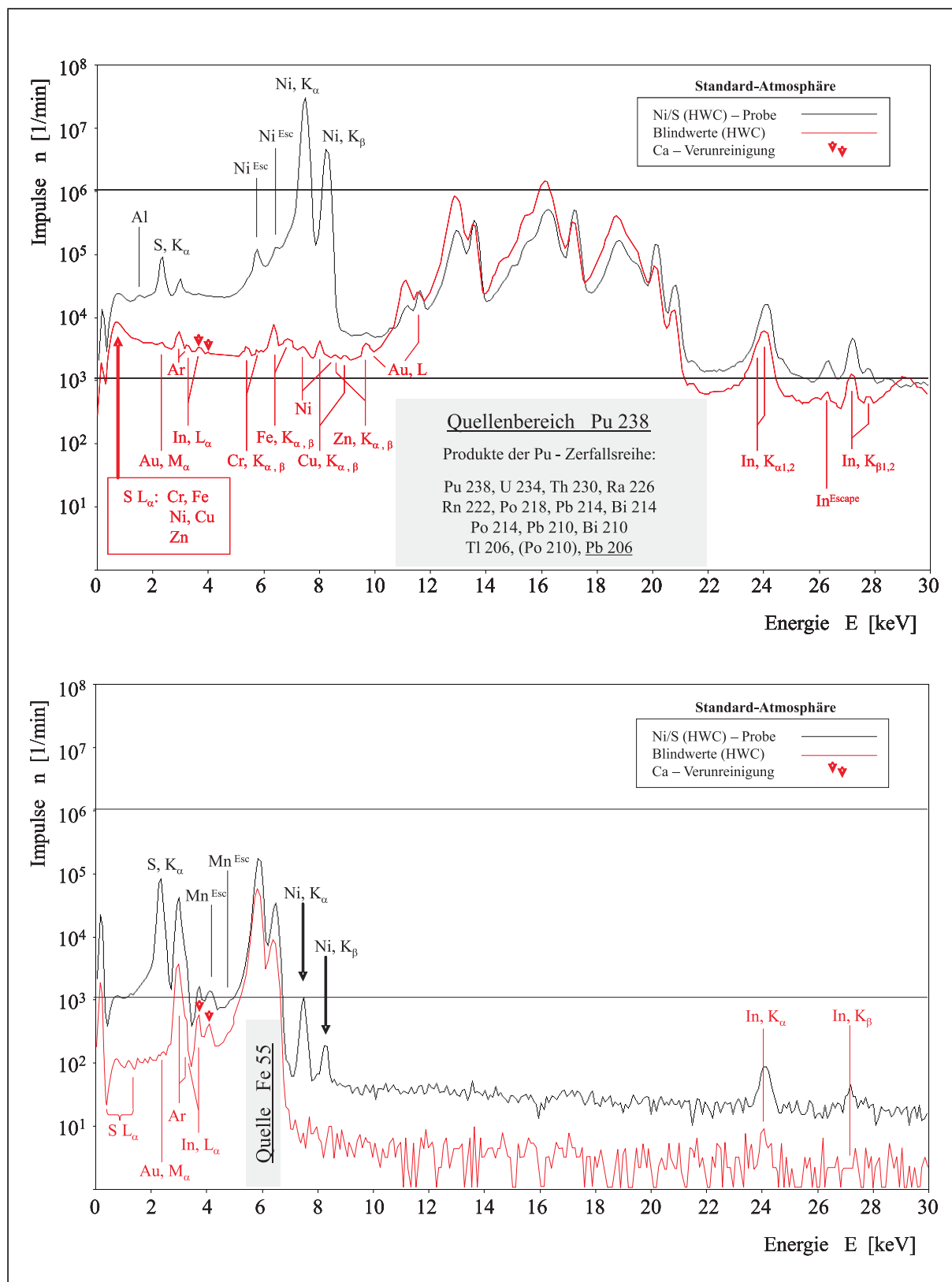


Abbildung 14.24: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Ni / S

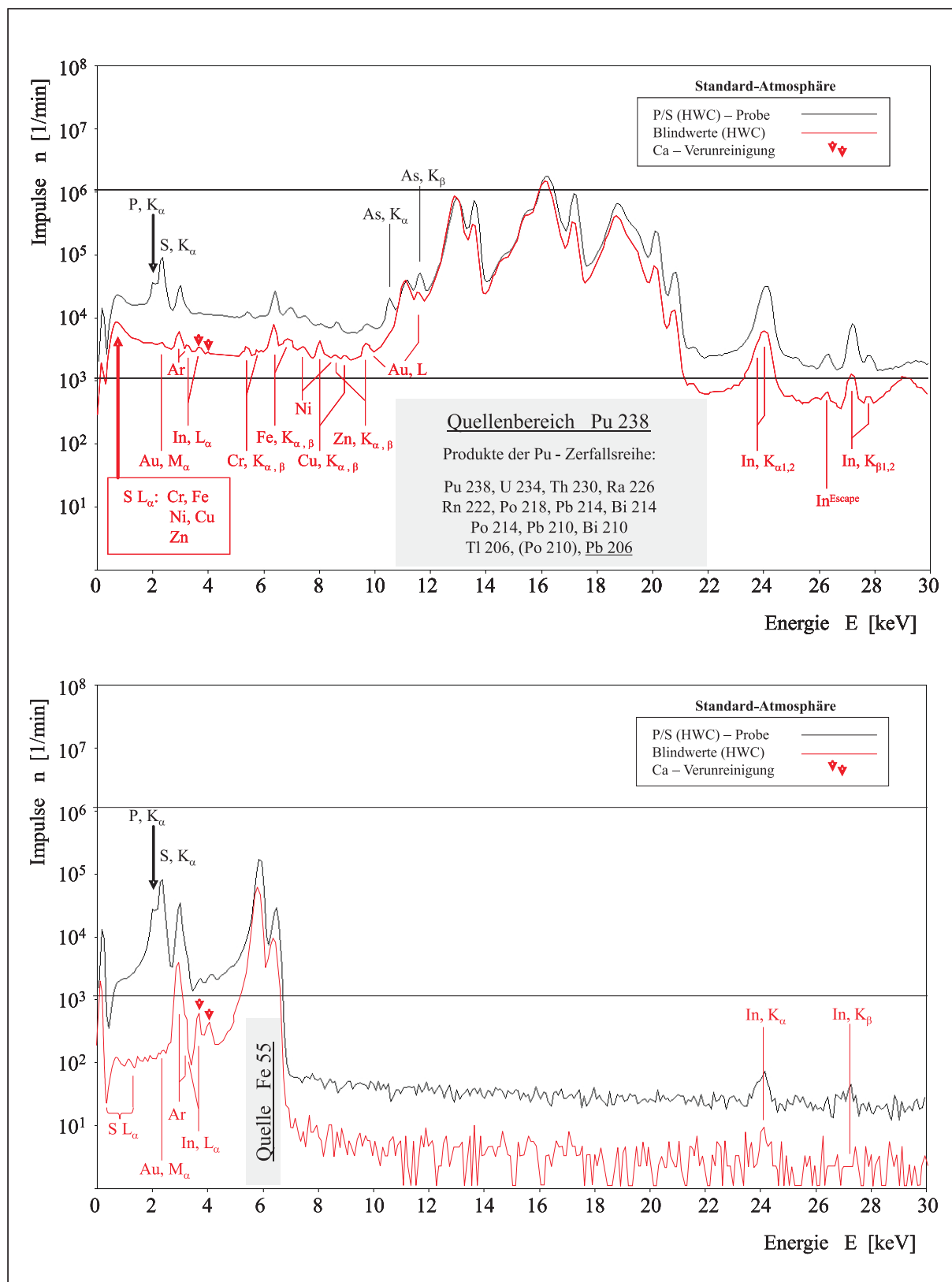


Abbildung 14.25: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente P / S

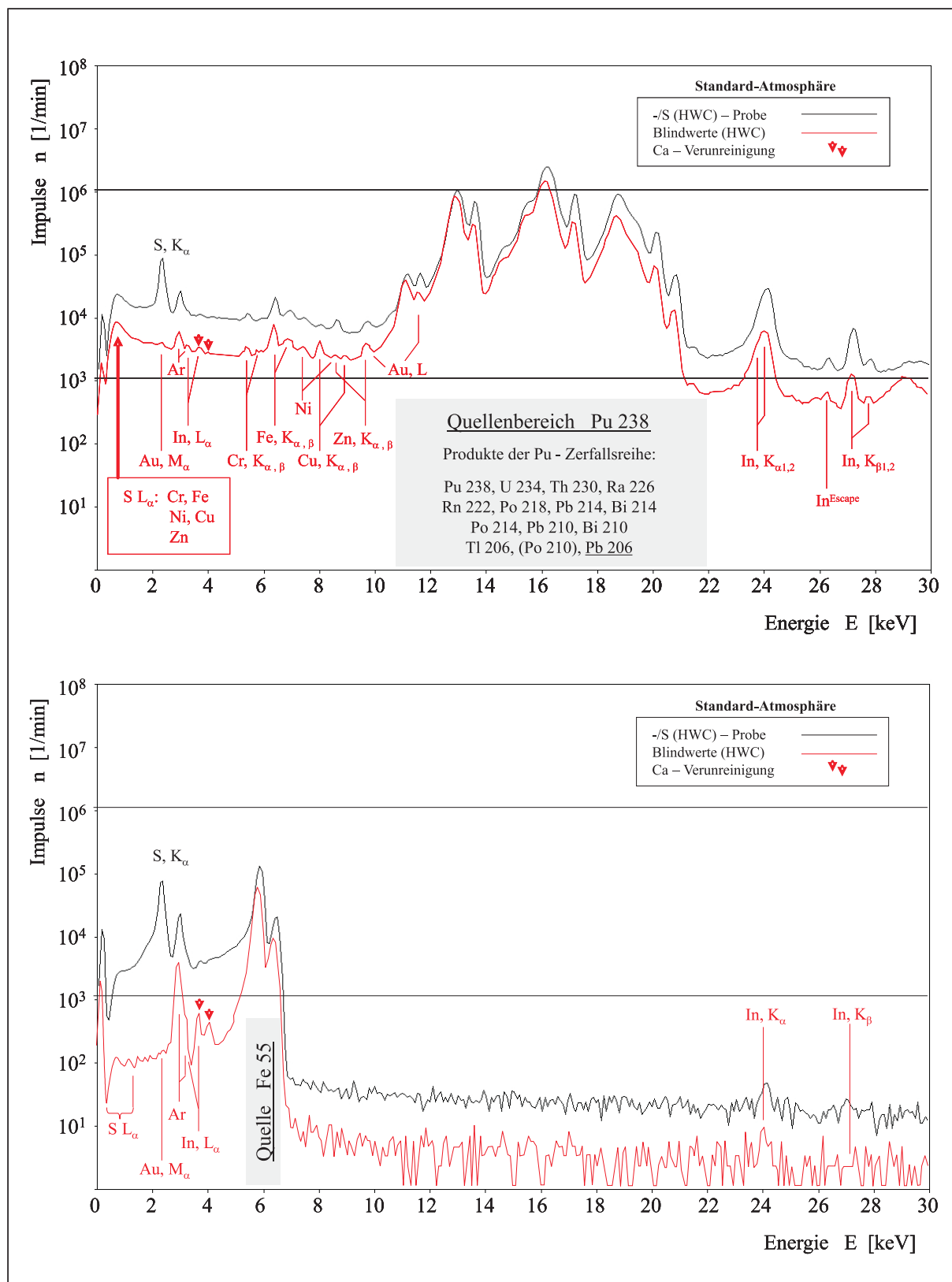


Abbildung 14.26: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente – / S

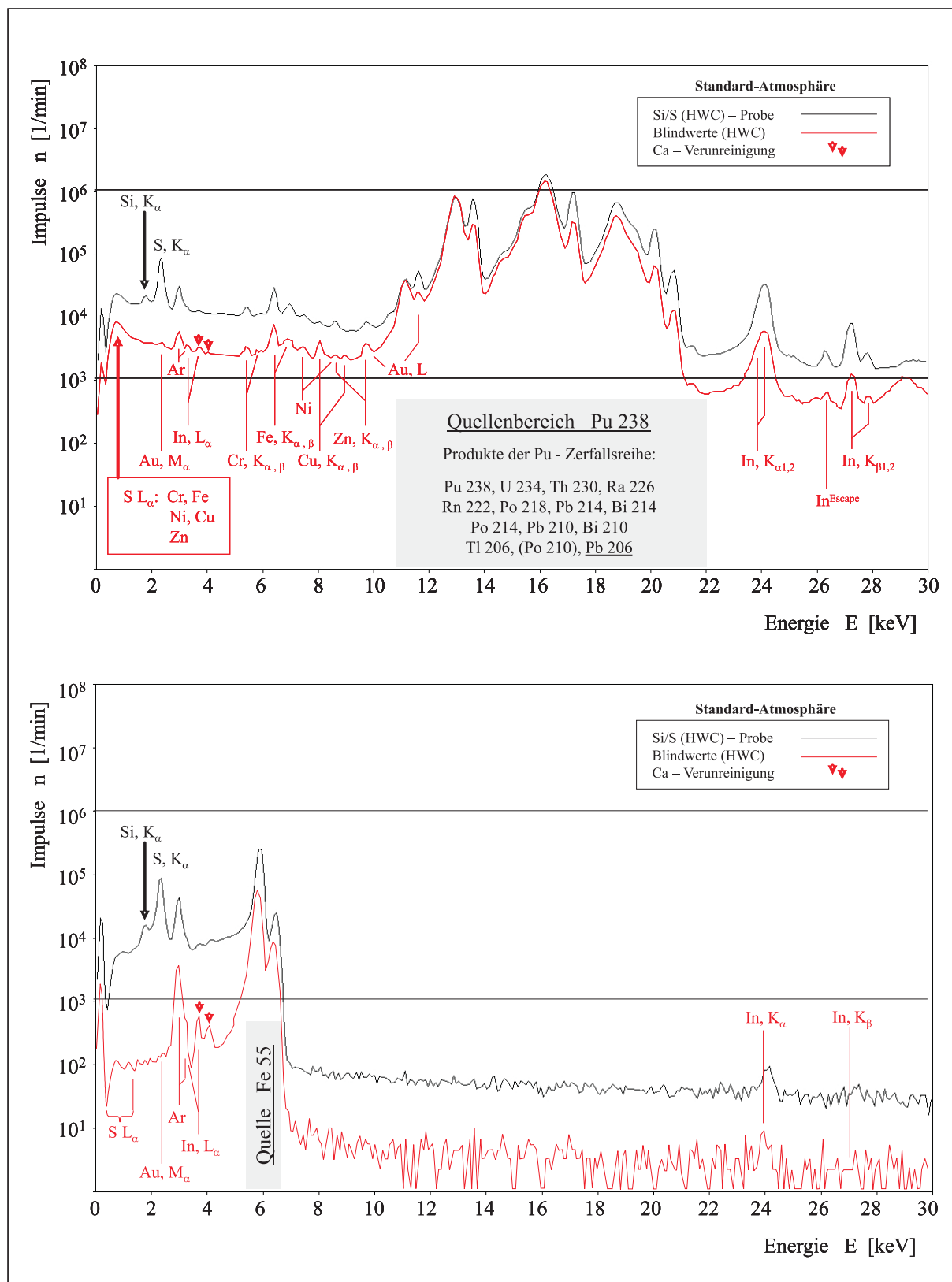


Abbildung 14.27: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Si / S

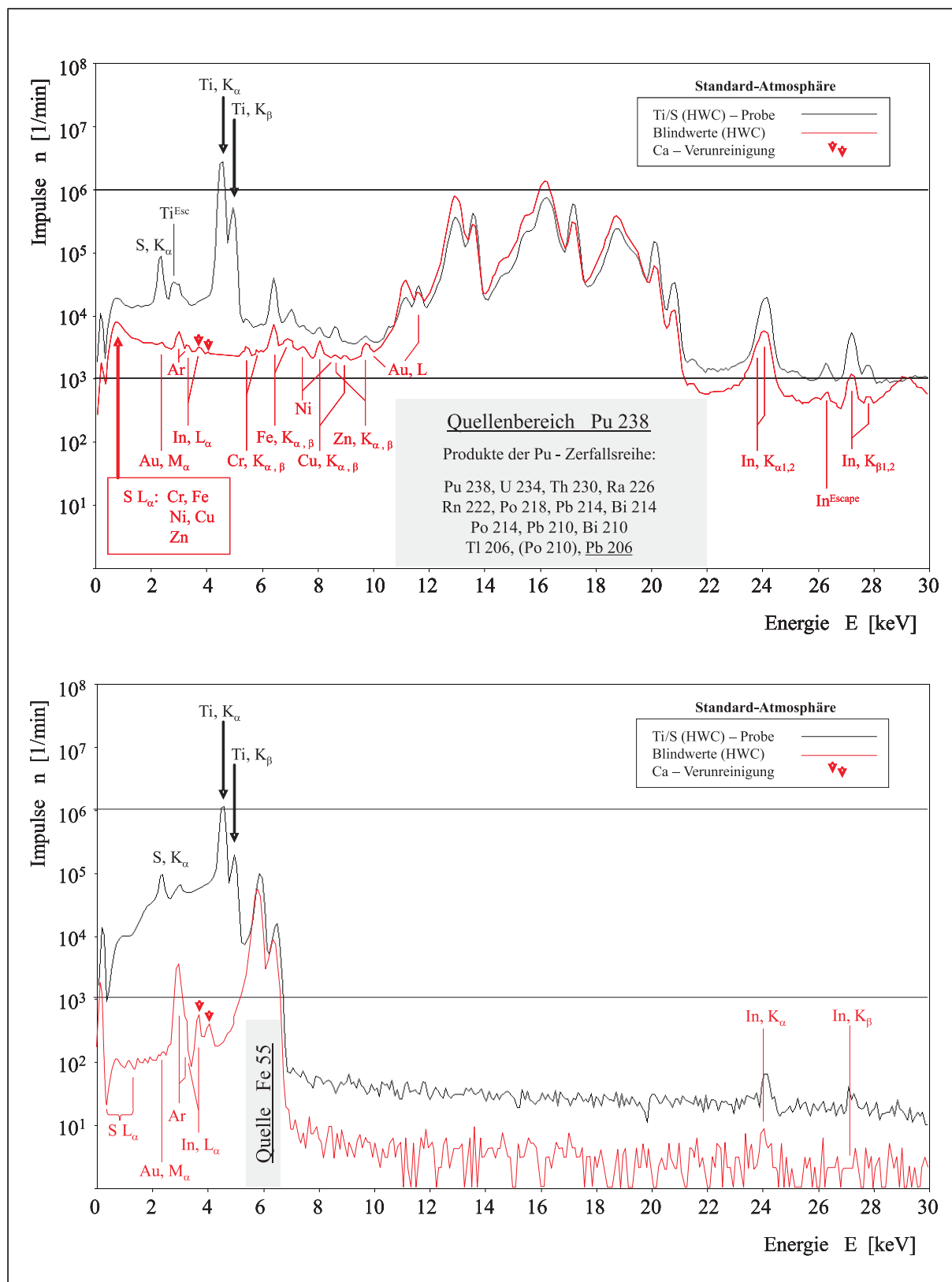


Abbildung 14.28: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente Ti / S



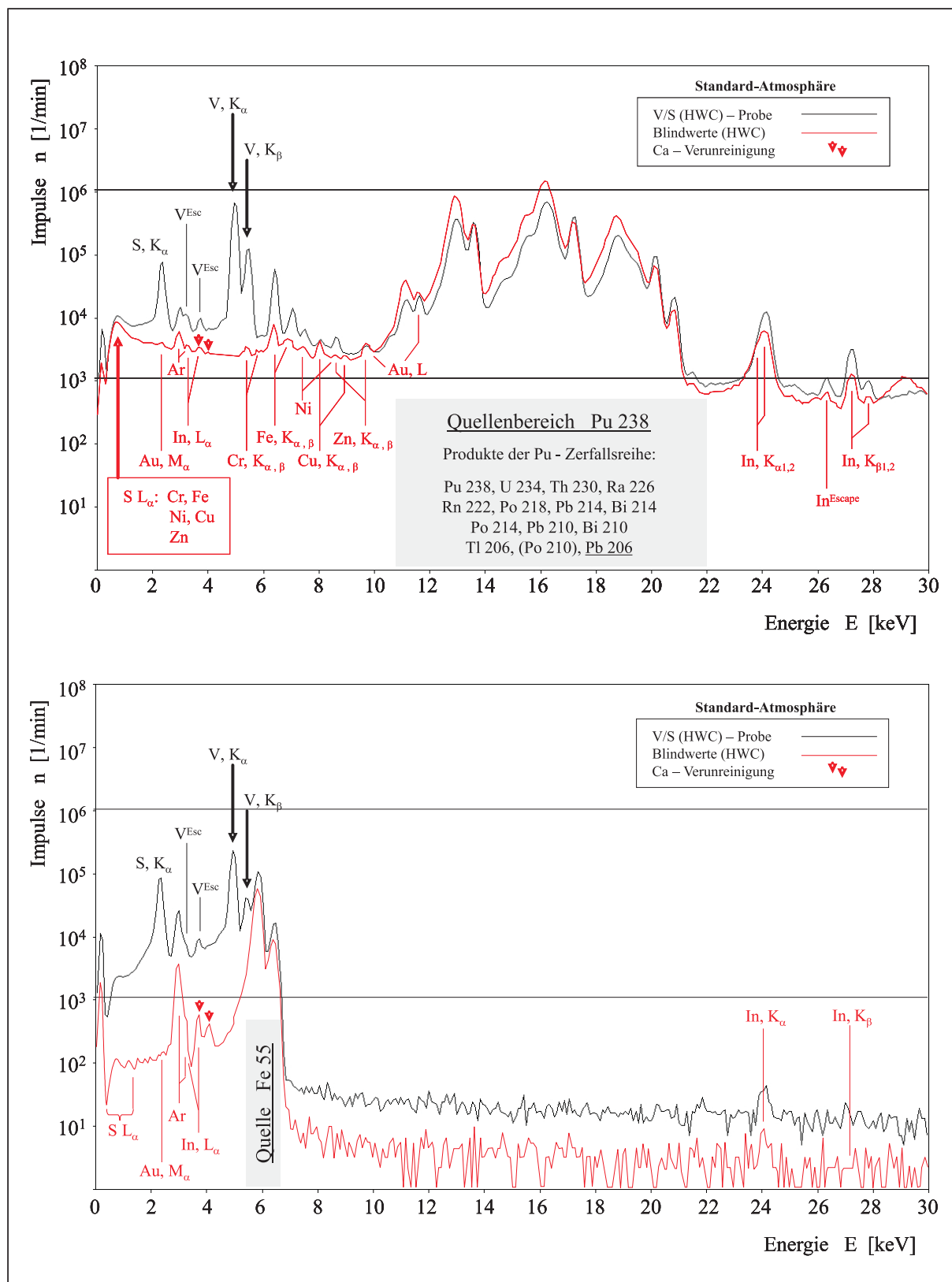


Abbildung 14.29: Gegenüberstellung der Blindwerte HWC - Matricelemente V / S



# Lebenslauf

Name: Michael Krisp  
geboren am 05.11.1965 in Witten  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung: Grundschule in Witten, 1972 - 1976  
Hauptschule in Witten, 1976 - 1982  
Gymnasium in Witten, 1982 - 1986

Hochschulstudium: Maschinenbau  
Vertiefungsrichtung: Kerntechnik und Strahlenschutz  
Universität GH Essen, 10.1986 - 04.1998  
Diplomarbeit: 06.1997 - 04.1998  
Labor für Strahlenmesstechnik, Lehrstuhl Energie- und Kraftwerkstechnik,  
Fakultät Maschinenbau, Prof. Dr. rer. nat. P. Winske  
Titel: "Experimentelle Bestimmung von atomaren Wirkungsquerschnitten  
verschiedener Materialien zur Schichtdickenmessung"

seit April 2002 Promotion am  
Lehrstuhl Energie- und Kraftwerkstechnik, Prof. Dr. rer. nat. P. Winske  
Titel: "Elementuntersuchung am Gamma-Spektrometer im unteren Emissions-  
Energiebereich"

Berufstätigkeiten: 04.1998 bis 12.2006  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energie- und Kraftwerkstechnik,  
Universität Duisburg-Essen

11.1999 bis 10.2000  
Lehrauftrag am Anwenderzentrum Herne GmbH, Dozent im Rahmen der  
Weiterbildung zum „Energiespar-Manager“

10.2000 bis 12.2006  
Lehrauftrag im Rahmen der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Vorlesungen: Strahlenschutz  
Kernkraftwerke

10.2000 bis 12.2006  
Lehrauftrag im Rahmen der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Labor  
für Strahlenmesstechnik, Universität Duisburg-Essen  
Praktikum: Strahlenschutz  
Grundlagen der Reaktortechnik  
Grundlagen der Kerntechnik und Radiochemie

seit 06.2004  
Lehrauftrag am Haus der Technik e. V. Essen  
Dozent für Strahlenschutz, im Rahmen der Erlangung des Fachkunde-Nachweises  
„Strahlenschutzbeauftragter“

seit 01.2007  
Fachlehrer für Maschinenbautechnik und Versorgungstechnik  
Berufskolleg Essen